

DIE

ÄTHERISCHEN ÖLE

VON

E. GILDEMEISTER UND FR. HOFFMANN.

ZWEITE AUFLAGE

VON

E. GILDEMEISTER.

BEARBEITET

IM AUFTRAGE DER FIRMA SCHIMMEL & Co IN MILTITZ BEI LEIPZIG.

DRITTER BAND.

MIT FÜNF KARTEN, EINER KURVENTAFEL UND ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN.

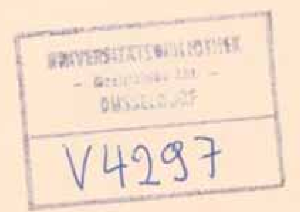


VERLAG VON SCHIMMEL & Co

MILTITZ BEI LEIPZIG.

(FÜR DEN BUCHHANDEL: L. STAACKMANN, LEIPZIG.)

1916.



Geschäftsdruckerei Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.

Verzeichnis
der Abbildungen, Karten und Tabellen.

Abbildungen.

Karten.

Tabellen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Familie: Lythraceae.

Familie: Myrtaceae.

Seite

Familie: Convolvulaceae.

Familie: Verbenaceae.

Familie: Labiatae.

Öle unbekannter botanischer Herkunft.

Nachträge.

Die Öle der Agrumen.

Als Agrumen, italienisch *„Agrumi"*, bezeichnet man die kultivierten *Citrus*-Arten, deren Früchte, z. B. Citronen, bittre und süße Pomeranzen (Apfelsinen), Limetten und andre sich allgemeiner Beliebtheit erfreuen. Sie gedeihen am besten in der subtropischen Kulturzone, weniger gut in den Tropen, wo ihre Früchte nicht das volle Aroma erlangen. Ihr Anbau wird in erheblichem Umfange in den Küstenländern und auf den Inseln des mittelländischen Meeres betrieben. An der Spitze steht Italien, dessen größte Produktionsgebiete Sizilien und das benachbarte Kalabrien sind. Ferner sind zu nennen: Spanien und Portugal, Südfrankreich, die Azoren, Marokko, Syrien und Malta. In Kalifornien und Florida sind weite Landstrecken mit Citronen- und Pomeranzenbäumen bebaut. Die westindischen Inseln liefern Limetten. Auch in Südamerika, in Australien, in Indien sowie in Japan und China ist die Kultur der *Citrus*-Arten weit verbreitet. Von diesen sich über alle Erdteile erstreckenden Gebieten sind es aber nur ganz vereinzelte Gegenden, in denen die so außerordentlich wertvollen Agrumenöle hergestellt werden. Für die durch Pressung gewonnenen Öle, Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl, kommen Sizilien und Kalabrien, für Limettöl und Pomeranzenöl Westindien in Betracht. Südfrankreich liefert Neroli- und Petitgrainöl, Paraguay nur Petitgrainöl. In Kalifornien hat man angefangen, das Öl der Früchte durch Extraktion herzustellen.

Während die Öle von Blättern und Blüten der Agrumen, wie Neroli- und Petitgrainöl, auf die gewöhnliche Weise durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden, stellt man die Öle der Agrumenfrüchte durch Auspressen der Fruchtschalen dar, weil hier die Dampfdestillation ein ganz minderwertiges oder

unbrauchbares Produkt liefert. Das Öl ist in Sekretbehältern in der äußersten Schicht der Schale enthalten, die nur aufgerissen zu werden brauchen, um ihren wohlriechenden Inhalt abzugeben.

In Süditalien, d. h. auf Sizilien und der Südspitze von Kalabrien, sind zur Gewinnung von Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl drei verschiedene Verfahren in Gebrauch: der *Spugna*-Prozeß, der *Scorzetta*-Prozeß und die Fabrikation mit der *Macchina*. Die beiden ersten Methoden sind bei Citronenöl, die zuletzt genannte bei Bergamottöl beschrieben.

Ein früher in Nizza zur Ölgewinnung verwendetes Instrument ist die „Ecuelle à piquer". Sie besteht aus einer mit aufrecht stehenden messingnen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angestochenen Früchte lassen das Öl heraustropfen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in die Sammelgefäße entleert wird. In Südfrankreich wird gegenwärtig kein Öl mehr aus Agrumenschalen gewonnen. Das Ecuelle-Verfahren wird jetzt aber noch in Westindien bei der Darstellung von Limettöl angewandt. Das bereits erwähnte, in Kalifornien ausgeübte Extraktionsverfahren wird bei Citronen und Pomeranzen gebraucht.

Manchmal werden die unreifen Fallfrüchte sowie die ausgepreßten Rückstände oder der Filterschlamm mit Wasser destilliert. Das erhaltene Öl ist aber ausnahmslos von ganz geringer Qualität und dient nur zum Verschneiden der schlechtesten Sorten des gepreßten Öls.

Die gepreßten Agrumenöle werden im Handel auch als Essenzen bezeichnet.

Produktion und Handel. Über den gewaltigen Umfang der süditalienischen Produktion von Bergamott-, Citronen-, Mandarinen- und Orangenfrüchten und den daraus gewonnenen Ölen liegen leider keine neueren Zahlenangaben vor, und es muß hierfür auf die in der I. Auflage dieses Buches, S. 609, angegebenen Zahlen hingewiesen werden.

Über die Ausfuhr an Agrumenölen finden sich in den Berichten von Schimmel & Co. regelmäßig Statistiken aus der Feder des Kaiserlichen Konsuls in Messina, Herrn Ed. Jacob, die sowohl die Mengen und Werte der Ölausfuhr jedes der vier Häfen Messina, Catania, Reggio, Palermo, wie auch die Be-

stimmungsländer der Ausfuhr angeben. Nachstehend seien die wichtigsten Zahlen der letzten Jahre wiedergegeben.

Gesamtausfuhr 1890 bis 1913.

Jahr	kg		Lire
1913 . . .	731 712 kg	im Werte von	21 686 005 Lire
1912 . . .	829 343 „	„ „ „	20 405 277 „
1911 . . .	767 371 „	„ „ „	15 679 825 „
1910 . . .	629 897 „	„ „ „	11 970 810 „
1909 . . .	604 299 „	„ „ „	11 676 575 „
1908 . . .	1 059 311 „	„ „ „	21 138 675 „
1907 . . .	1 056 899 „	„ „ „	24 173 030 „
1906 . . .	948 328 „	„ „ „	18 556 053 „
1905 . . .	868 244 „	„ „ „	13 709 760 „
1904 . . .	1 006 103 „	„ „ „	14 758 590 „
1903 . . .	864 770 „	„ „ „	11 964 839 „
1902 . . .	1 085 497 „	„ „ „	15 196 958 „
1898 . . .	667 293 „	„ „ „	9 015 083 „
1894 . . .	666 740 „	„ „ „	8 308 148 „
1890 . . .	301 879 „	„ „ „	5 056 214 „

Gesamtausfuhr 1912 und 1913.

1912

Hafen	kg		Lire
Messina . . .	617 693 kg	im Werte von	14 824 632 Lire
Catania . . .	90 555 „	„ „ „	2 173 320 „
Reggio	65 695 „	„ „ „	2 299 325 „
Palermo . . .	55 400 „	„ „ „	1 108 000 „
Zusammen	829 343 kg	im Werte von	20 405 277 Lire

1913

Hafen	kg		Lire
Messina . . .	550 038 kg	im Werte von	16 501 140 Lire
Catania . . .	33 993 „	„ „ „	1 019 790 „
Reggio	47 305 „	„ „ „	1 655 675 „
Palermo . . .	100 376 „	„ „ „	2 509 400 „
Zusammen	731 712 kg	im Werte von	21 686 005 Lire

Ausfuhr der einzelnen Häfen nach den Haupt-Verbrauchsländern im Jahre 1913.

Vereinigte Staaten.

Hafen	kg		Lire
Messina . . .	297 061 kg	im Werte von	8 911 830 Lire
Catania . . .	9 853 „	„ „ „	295 590 „
Reggio . . .	5 109 „	„ „ „	178 815 „
Palermo . . .	33 740 „	„ „ „	843 500 „
Zusammen	345 763 kg	im Werte von	10 229 735 Lire

Großbritannien.

Messina . . .	112 029 kg	im Werte von	3 360 870 Lire
Catania . . .	4 583 „	„ „ „	137 490 „
Reggio . . .	307 „	„ „ „	10 745 „
Palermo . . .	33 115 „	„ „ „	827 875 „
Zusammen	150 034 kg	im Werte von	4 336 980 Lire

Frankreich.

Messina . . .	40 265 kg	im Werte von	1 207 950 Lire
Catania . . .	3 600 „	„ „ „	108 000 „
Reggio . . .	24 891 „	„ „ „	871 185 „
Palermo . . .	7 396 „	„ „ „	184 900 „
Zusammen	76 152 kg	im Werte von	2 372 035 Lire

Österreich-Ungarn[1]).

Messina . . .	44 968 kg	im Werte von	1 349 040 Lire
Catania . . .	4 437 „	„ „ „	133 110 „
Reggio . . .	1 058 „	„ „ „	37 030 „
Palermo . . .	18 062 „	„ „ „	451 550 „
Zusammen	68 525 kg	im Werte von	1 970 730 Lire

Norddeutsche Häfen[1]).

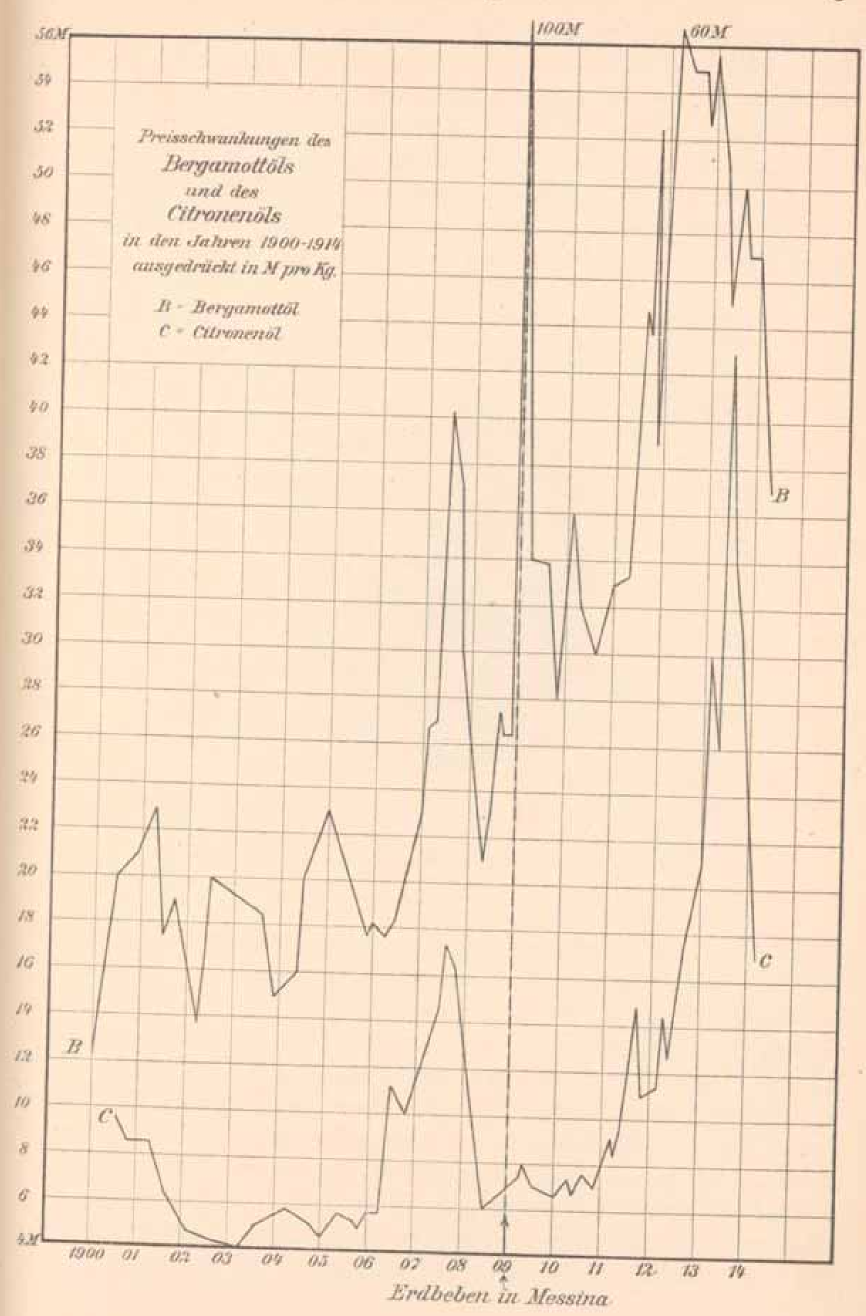
Messina . . .	10 158 kg	im Werte von	304 740 Lire
Catania . . .	3 477 „	„ „ „	104 310 „
Reggio . . .	12 283 „	„ „ „	429 905 „
Palermo . . .	5 606 „	„ „ „	140 150 „
Zusammen	31 524 kg	im Werte von	979 105 Lire

Es betrug somit der Anteil der gesamten Haupt-Ausfuhrländer im Jahre 1913

	% der Menge	% des Wertes
Vereinigte Staaten	47,3	42,0
Großbritannien	20,5	20,0
Frankreich	10,4	10,9
Österreich-Ungarn[1])	9,4	9,1
Norddeutsche Häfen[1])	4,3	4,3

Aus vorstehenden Zahlen läßt sich folgendes Preisverhältnis entnehmen. In Messina und Catania betrug im Jahre 1913 der Durchschnittswert eines Kilogramms ausgeführten Öls 30 Lire,

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der größte Teil des für Deutschland bestimmten Öls über Triest geht, also in der Statistik unter „Österreich-Ungarn" erscheint.


Preisschwankungen des
Bergamottöls
und des
Citronenöls
in den Jahren 1900-1914
ausgedrückt in M pro Kg.
B - Bergamottöl
C = Citronenöl
56M
54
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4M
100M
60M
B
C
1900
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
Erdbeben in Messina

in Reggio (meist Bergamottöl!) 35 Lire, in Palermo 25 Lire. Im Jahre 1912 war der Wert in Messina und Catania 25 Lire, in Palermo 20 Lire, in Reggio aber schon 35 Lire.

Das fertige, durch Filtrieren gereinigte Öl kommt in kupfernen „Ramieren" von 25 und 50 kg Inhalt (Fig. 1) in den Handel.

Gegenüber der süditalienischen Agrumenölindustrie, die fast nur auf Sizilien und in Kalabrien ansässig ist, kommt die Industrie anderwärts gepreßter Öle, mit Ausnahme der Gewinnung des

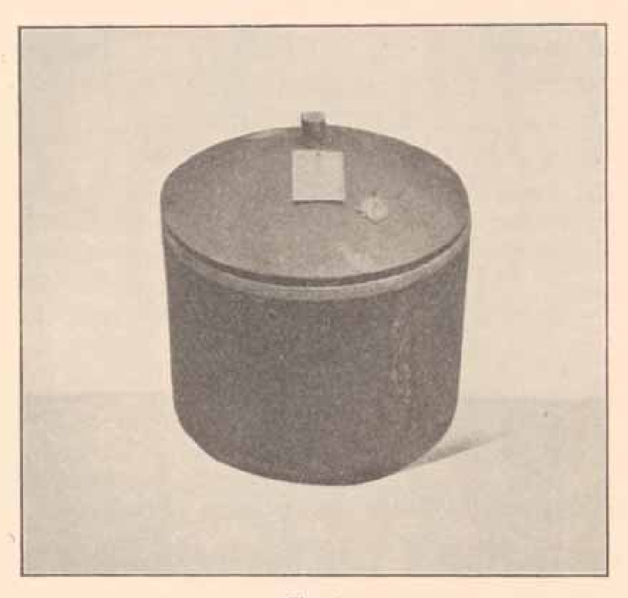


Fig. 1.

Limettöls auf der westindischen Insel Montserrat, kaum in Betracht. Doch sind in den letzten Jahren verschiedentlich in Nordamerika Versuche zur Gewinnung von Agrumenölen gemacht worden, hauptsächlich von Orangenöl, und zwar in Kalifornien, Florida und auf Jamaica. Welchen Umfang die augenscheinlich vielversprechenden Unternehmungen dort angenommen haben, ist leider nicht zahlenmäßig zu ermitteln gewesen. Die Qualität des daselbst erzeugten Öls entsprach im allgemeinen den üblichen Anforderungen. Zu Anfang des Jahres 1914 war die Menge des von Jamaica nach den Vereinigten Staaten und Europa ausgeführten Pomeranzenöls nicht unbeträchtlich, da süditalienische







Die Fabrikations-Gebiete
der
Orangen-, Citronen- und Bergamott-
Essenz
in
KALABRIEN u. SIZILIEN.
Maßstab 1:1 100 000.
TYRRHENISCHES MEER
LIPARI
MITTELLÄNDISCHES MEER
JONISCHES MEER
PALERMO
CATANIA
ETNA
Trapani
Marsala
Cefalù
Augusta
Siracusa
Golfo di Catania
Ostl. Länge v. Greenwich
Erläuterung: (KALABRIEN)
Bergamott-Gebiete.
Citronen-Essenz.
Bergamott-Essenz.
Orangen-Essenz.
Erläuterung: (SIZILIEN)
Orangen-Essenz.
Citronen-Essenz unter Berück-
sichtigung des optischen Drehvermögens.
+ 58° bis + 61°.
+ 59° » + 63°.
+ 61° » + 64°.
+ 61° » + 67°.



Ware hoch im Preise stand und das neue Produktionsgebiet somit erfolgreich konkurrieren konnte.

Die italienischen Produktionsdistrikte sind aus der nebenstehenden Karte ersichtlich, die im Jahre 1896 durch einen Vertreter der Firma Schimmel & Co. aufgenommen ist. Sie ist für diese Auflage in liebenswürdiger Weise von Herrn Konsul Ed. Jacob in Messina durchgesehen und ergänzt worden.

Die Bergamotten werden nur in Kalabrien kultiviert. Der Hauptplatz für das Öl ist Reggio. Citronen und Pomeranzen sind sowohl auf dem Festland wie in Sizilien angepflanzt.

In Kalabrien wird Citronenöl an denselben Orten wie Bergamottöl gewonnen. Auf Sizilien liegen die Hauptproduktionszentren des Citronenöls in den Provinzen Messina, Catania, Siracusa und Palermo. Die Öle der einzelnen Gegenden zeigen oft ziemlich bedeutende Abweichungen in ihrem optischen Drehungsvermögen. Der Drehungswinkel der kalabrischen Öle liegt zwischen $+56°$ und $+62°30'$.

Auf Sizilien sind die Hauptproduktionsorte, geordnet nach dem Drehungswinkel ihrer Öle, folgende:

$\alpha_D = +56$ bis $+61°$. Messina und Umgebung, Nizza di Sicilia.
$\alpha_D = +59$ bis $+63°$. Acireale, S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano.
$\alpha_D = +61$ bis $+64°$. Catania, Giarre, Giardini, Acireale, Lentini, Vittoria, Comiso, Chiaramonte, Biscari.
$\alpha_D = +61$ bis $+67°$. Barcellona, Siracusa, Avola, Noto, Pachino.

In der Provinz Palermo erzeugen die auf der Karte gelb kolorierten Orte nur Früchte, aber kein Öl, dessen Fabrikation ausschließlich in der nächsten Umgegend Palermos stattfindet, wohin die Früchte transportiert werden. Der Drehungswinkel der dortigen Öle liegt zwischen $+56$ und $+61°$; Drehungen von $+61$ bis $+63°$ gehören zu den Seltenheiten.

417. Citronenöl.

Oleum Citri. — Essence de Citron. — Oil of Lemon.

Herkunft. Der Citronenbaum, *Citrus medica* L., subspec. *Limonum* (Risso) Hook. f. (*C. Limonum* Risso; *C. medica* β L.), wird seiner Früchte wegen hauptsächlich in den Mittelmeerländern

Italien, Spanien, Portugal, Südfrankreich, ferner in Kalifornien und Florida angebaut. Die Herstellung des ätherischen Öls aus den Fruchtschalen wird aber bisher fast ausschließlich in Italien betrieben und hier, abgesehen von einem kleinen Bezirk in Kalabrien, nur auf Sizilien. Der Baum gedeiht auf dieser Insel am besten in den nach der Küste zu abfallenden Gebirgen, besonders in den Tälern, die eine künstliche Bewässerung der Citronengärten (Fig. 5 auf S. 13), wie dort die Anpflanzungen genannt werden, zulassen. Die Verbreitung des Baumes in Kalabrien und Sizilien ist auf der beigegebenen Karte ersichtlich.

Die Anzucht der Citronenbäume geschieht durch Aufpfropfen von Citronenreisern auf junge Bäume der bitteren Orange, die man aus Samen aufzieht. Im fünften Jahre beginnt der Baum zu tragen und bringt dann etwa 200 Früchte. Ist er 15 bis 20 Jahre alt, so kann man 1000 Stück ernten und ein ausgewachsener Baum bringt 1700 bis 2000 Citronen[1]), nach andern Schätzungen sogar 3000 bis 5000[2]).

Man unterscheidet vier Erntezeiten. Die Haupternte fällt in den Winter, sie dauert von November bis Anfang April; nur die Winterfrüchte, die *„Limoni"*, kommen in der Regel für die Ölgewinnung in Betracht. Durch künstliche Maßnahmen kann man die normalerweise im April und Mai stattfindende Blüte verschieben, indem man den Bäumen zunächst das Wasser entzieht und zu geeigneter Zeit eine ergiebige Bewässerung eintreten läßt. Man kann so drei Sommerernten erzielen, deren Früchte meist höhere Preise holen und nur in seltenen Fällen auf Öl verarbeitet werden. Die im April und Mai reifenden Citronen heißen wegen ihrer hellen Farbe *„Bianchetti"*; ihr Öl hat einen niedrigen Citralgehalt und ein schwaches Drehungsvermögen. Die *„Verdelli"* sind grünliche Citronen, die im Juni und Juli geerntet werden, während die Reifezeit der *„Bastardoni"* in den August oder Anfang September fällt.

Gewinnung. Das wichtigste Gebiet für die Gewinnung des Citronenöls auf Sizilien ist der Etna-Bezirk, von Catania im Süden bis Giardini im Norden, von letzterem Ort bis Messina

---

[1]) A. S. Cheney, Lemon industry in Sicily. Americ. Perfumer **3** (1908), 160.

[2]) H. E. Burgess and J. F. Child, The lemon oil industry. Journ. Soc. chem. Industry **20** (1901), 1176.

folgt der an zweiter Stelle stehende Bezirk Messina[1]). Hierauf kommt der Palermo-Bezirk, dessen Zentrum die Stadt gleichen Namens ist und der sich von Ficarazzi im Osten bis Partinico im Westen erstreckt. Es folgt der im Südosten gelegene Siracusa-Bezirk von Avola im Süden bis Augusta im Norden, und schließlich der zwischen Messina und Palermo gelegene fünfte Bezirk, dessen Hauptzentrum die Stadt Barcellona ist.

Ein kleiner, auf dem Festland in Kalabrien, gelegener Bezirk hat nur insofern Interesse, als das Öl dort mit der Maschine gepreßt wird. Die Haupterzeugungsorte sind folgende:

1. Etna-Bezirk. Catania, Acireale, Giarre (nicht weit davon das Dorf Carrubba mit der größten Citronenölfabrik Siziliens, in der täglich mehrere hundert Pfund Öl gewonnen werden), Mascali, Fiumefreddo, Giardini.

2. Messina-Bezirk. Santa Teresa, Roccalumera, Scaletta Zanglea, Galati, Tremestieri, Mili, Contesse, Messina und eventuell noch Bauso und Rometta.

3. Palermo-Bezirk. Palermo, Monreale, Ficarazzi, Partinico, Carini und Cinisi.

4. Siracusa-Bezirk. Avola, Siracusa, Floridia, Priolo, Augusta und Melilli.

5. Barcellona-Bezirk. Barcellona, Patti und Santa Agata di Miletello.

Die Fabrikation dauert gewöhnlich von Dezember bis Ende März, ganz vereinzelt bis in den Mai hinein, nur im Bezirk von Palermo, wo man später anfängt, wird oft bis zum Juni gepreßt. Bei Siracusa setzt die Campagne schon früher ein und währt hier etwa vom 15. Oktober bis 15. April. Es werden alle Citronen auf Öl verarbeitet, die zum Versand nicht geeignet sind. Die Ölgewinnung geschieht nach drei verschiedenen Verfahren, der

[1]) Die folgenden Ausführungen sind zum Teil mehreren sehr ausführlichen, mit Abbildungen versehenen Abhandlungen über diesen Gegenstand entnommen. Es sind dies: U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington. Bulletin Nr. 160, 6. Oktober 1909. Italian lemons and their by-products. G. H. Powell, The Italian lemon industry. E. M. Chace, The by-products of the lemon in Italy. — E. M. Chace, The manufacture of flavoring extracts. Sonderabdruck aus Yearbook of Department of Agriculture for 1908, 337. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 25.

Halbierungsmethode, der Drittelungsmethode und der Maschinenmethode.

Nach der Halbierungs- oder *Scorzetta*-Methode (Fig. 6 auf S. 15) arbeitet man im Etna-, Messina- und Siracusa-Bezirk sowie in Patti und St. Agata di Miletello. Die Frucht wird hierbei mit einem besonderen Messer (Fig. 2) entweder längs oder quer

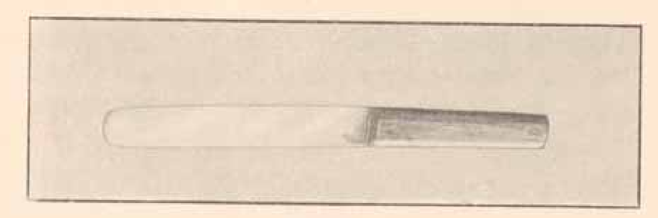


Fig. 2.

in die beiden Hälften zerschnitten, ersteres dann, wenn die Schale noch weitere Verwendung finden soll. Das Fruchtfleisch entfernt man mit einer Art Löffel (Fig. 3) und läßt nun die ausgehöhlten Schalenhälften vor der weiteren Verarbeitung auf Öl mit Wasser befeuchtet 4 bis 5 Stunden oder auch über Nacht

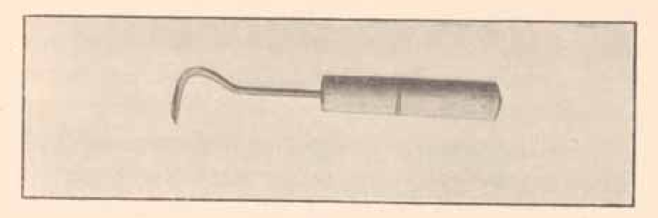


Fig. 3.

stehen, was das Auspressen des Öls erleichtern und die Ausbeute erhöhen soll. (Fig. 7 auf S. 19).

Während diese Arbeiten meist von Frauen und Kindern ausgeführt werden, wird das Auspressen des Öls von Männern besorgt. (Fig. 8 auf S. 21 und Fig. 9 auf S. 23). Die Arbeitszeit dauert von 2 Uhr Nachts bis Mittags. Die Männer sitzen dabei auf niedrigen Schemeln und haben vor sich einen irdenen Topf (Fig. 4) von etwa 20 bis 25 cm Höhe und ebensolchem Durchmesser. Er hat an der einen Seite einen Ausguß und unmittelbar darunter eine kleine Vertiefung, die dazu dient, beim Ab-

gießen des Öls das Wasser und die Rückstände zurückzuhalten. Quer über der Mitte des Topfes liegt ein etwa 2 bis 3 cm starkes Stück Bambusrohr und hierüber drei Schwämme, zunächst ein flacher, dann ein etwas dickerer und schließlich ein becherförmiger, in den die Citronenschale mit der rechten Hand hineingedrückt wird, während die linke den Schwamm preßt. Die Schale wird dann ein wenig gedreht, von neuem gepreßt und das drei- bis viermal wiederholt. Dieser Vorgang spielt sich so



Fig. 4.

schnell ab, daß die ausgepreßten Schalen fast ununterbrochen in den dazu bestimmten Korb fliegen. Bei längsgeschnittenen Citronenschalen wird an Stelle des becherförmigen ein großer runder Schwamm benutzt. Nachdem ein solcher Schwamm ungefähr 10 Tage gedient hat, verliert er seine Brauchbarkeit, er ist nun spröde und außer Stande, noch länger Öl aufzusaugen.

Das Öl wird vorsichtig von dem Wasser und den Rückständen abgegossen, letztere beiden werden durch ein Tuchfilter voneinander getrennt und aus den im Verlauf mehrerer Tage gesammelten Rückständen die letzten Ölanteile mit einer Handpresse abgepreßt. Dieses „*Fece*“ genannte Öl ist von geringer

Qualität und weniger angenehmem Geruch; es wird nicht für sich verkauft, sondern mit dem übrigen Öl vermischt. Diese Gewinnungsart, nach der die Früchte, wie beschrieben, halbiert werden, hat den Vorteil, daß die bearbeiteten Schalen nicht zerbrechen, sondern das ursprüngliche Ansehen behalten und als sogenannter „*Salato*" eingesalzen exportiert werden können. Außerdem bleibt der ganze innere Teil der Frucht unversehrt und kann besser auf Citronensaft verarbeitet werden, als dies bei den nach der *Spugna*-Methode behandelten Fruchtschnitten möglich ist. Diese sind nach erfolgter doppelter Pressung auf Öl und Saft nur noch als Viehfutter verwendbar.

Die Drittelungsmethode *(Processo alla spugna)* ist neben der Halbierungsmethode in Palermo und Barcellona gebräuchlich. Sie unterscheidet sich von der eben beschriebenen fast nur durch die Vorbereitung der Citronen. Die Schale wird in drei Längsstreifen von der Frucht heruntergeschnitten, wobei einerseits ziemlich viel Fruchtfleisch mitgenommen wird, während andrerseits an den Enden der geschälten Frucht etwas Schale zurückbleibt. Man erzielt auf diese Weise also eine weniger vollkommene Trennung von Schale und Fruchtfleisch als bei dem erstgenannten Verfahren. Beim Pressen wird hier kein becherförmiger, sondern ausschließlich ein großer runder Schwamm benutzt, der über den beiden andern liegt, und gegen den die Schale flach angedrückt wird. Da den Schalen, wie gesagt, noch etwas Fruchtfleisch anhaftet, so sammelt sich hierbei naturgemäß eine größere Menge von Citronensaft und Preßrückstand an als bei den andern Arbeitsarten; das auf diese Weise gewonnene Öl hat aber den Vorzug, daß es sich besser filtrieren läßt und länger klar bleibt, was darauf zurückgeführt wird, daß eine Menge in dem Öl gelöster Stoffe, die sich sonst später abscheiden, sogleich durch die Citronensäure koaguliert und aus dem Öl entfernt wird.

Das noch in den Rückständen enthaltene Öl wird in Palermo und Barcellona nicht durch Abpressen, sondern durch eine primitive Wasserdestillation gewonnen. Man erhält so ein ganz minderwertiges, unangenehm riechendes, farbloses Öl, das dem gepreßten Öl zugemischt wird.

1000 Citronen geben beim Pressen 320 bis 640 g Öl, oder zu 1 kg Öl sind 3100 bis 1550 Citronen notwendig. Grüne Früchte sollen mehr Öl geben als reife.

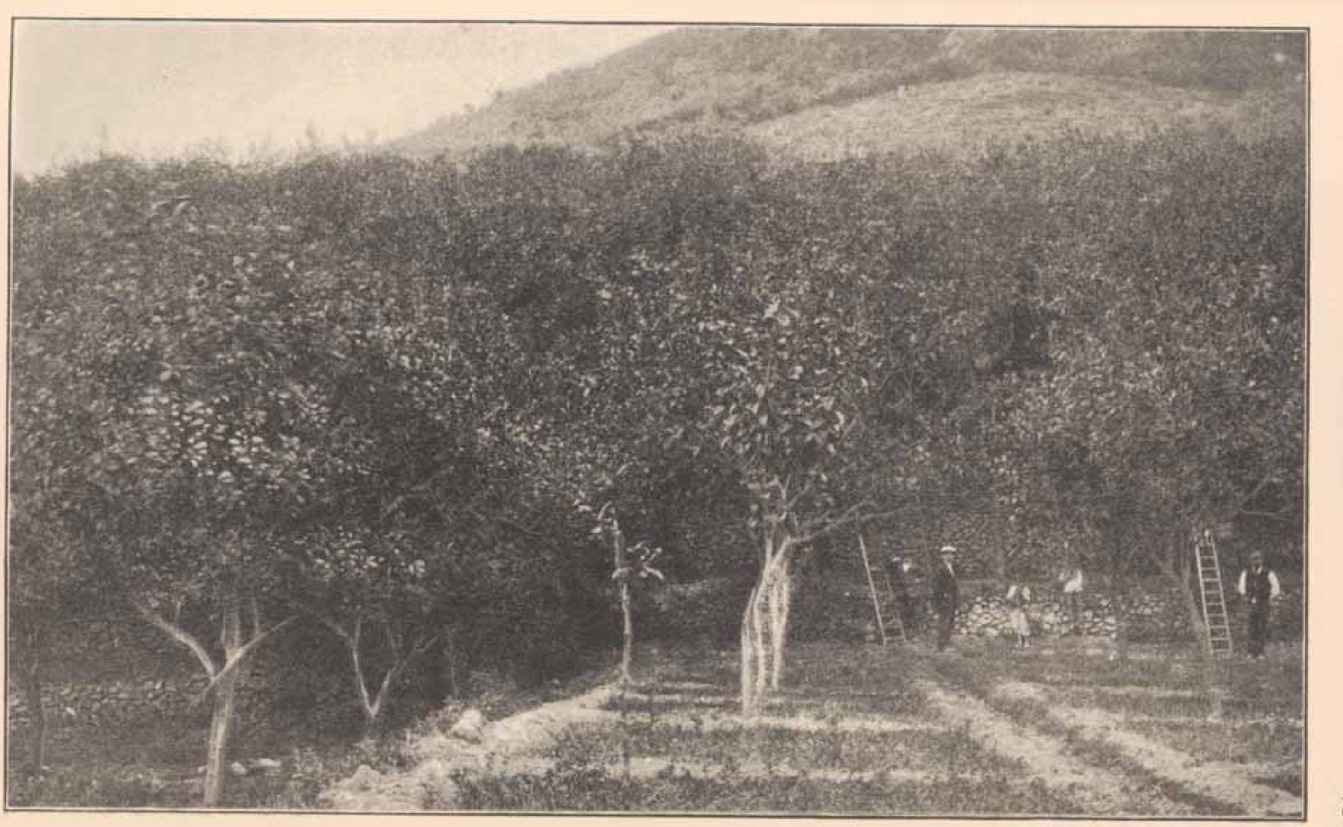


Fig. 5. Citronengarten im Messinaer Bezirk.

Die Anwendung einer bei Bergamottöl auf S. 62 beschriebenen Maschine beschränkt sich auf Kalabrien, die so gewonnene Ölmenge beträgt noch nicht 5 % der Gesamtproduktion. Das Öl ist stärker gefärbt als das nach den beiden andern Verfahren hergestellte Öl und soll größtenteils zur Verfälschung von Bergamottöl benutzt werden oder auch um helle Öle dunkler zu färben.

Die Extraktionsmethode. Da es bei den hohen Arbeitslöhnen in den Vereinigten Staaten unmöglich ist, gepreßte Agrumenöle herzustellen, so hat man vor etwa 10 Jahren in Kalifornien damit angefangen, die Öle durch Extrahieren der Schalen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu gewinnen; sie werden als „Oleoresins" bezeichnet und unterscheiden sich von den gepreßten Ölen durch dunklere Farbe und einen größeren Gehalt an nicht flüchtigen Extraktivstoffen. Inwieweit sie geeignet sind, die gepreßten Öle zu ersetzen, muß die Zukunft lehren. Die Konstanten dieser Produkte sind unter „Eigenschaften" angeführt.

Gewinnung durch Destillation im Vakuum mit Wasserdampf. Wenn auch das Verfahren der Herstellung der Agrumenöle durch Pressung den großen Vorzug hat, daß die Öle dabei keiner höheren Temperatur ausgesetzt und daß demnach alle Bestandteile in dem Zustand erhalten werden, wie sie in der Pflanze vorhanden sind, so hat diese Gewinnungsweise doch zwei nicht zu unterschätzende Nachteile; erstens ist sehr viel teure Menschenarbeit dazu nötig, und zweitens bleibt in den Schalen eine große Menge Öl zurück, das verloren geht. Da der gewöhnliche Weg, den man sonst zur Herstellung der ätherischen Öle benutzt, nämlich die Destillation mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck, bei den Agrumenfrüchten nicht anwendbar ist, weil schlecht riechende und wenig haltbare Produkte erhalten werden, so lag es nahe, die Destillation im Vakuum zu versuchen.

Nach einem neuen, den Professoren Peratoner und Scarlata geschützten Verfahren werden die Citronen kleingeschnitten, gepreßt und so fest ausgedrückt, daß der Saft auch das durch Zerreißen der Schalenzellen frei gewordene Öl mit sich führt. Die saure Flüssigkeit wird einer Destillation unter Minderdruck unterworfen, und zwar bei einer Destillationstemperatur von höchstens 60°. Den vom Öl befreiten Destillationsrückstand verarbeitet man auf Citronensäure.



Fig. 6. Halbieren der Citronen (Palermo).

Patanè und Garelli[1]) haben nach diesem Verfahren Versuche im chem.-pharm. Institut der Universität Palermo angestellt und die Resultate mit denen verglichen, die sie nach der alten Methode durch Handpressung erhalten haben. Sie erhielten bei Parallelversuchen durch Destillation 0,12 und 0,136 %, durch Handpressen 0,115 und 0,16 %. Beide Gewinnungsarten sind hiernach, was die Ausbeute anbelangt, nicht wesentlich voneinander verschieden.

Schimmel & Co.[2]) haben das Verfahren nachgeprüft und sind dabei zu wesentlich höheren Ausbeuten gekommen, indem sie folgendermaßen verfuhren. Nachdem von den Citronen die gelbe, das ätherische Öl enthaltende Schicht abgeschält war, wurden die so erhaltenen dünnen Schalen in einer Maschine so fein wie irgend möglich zerrissen und zermalmt. Der ölreiche Brei wurde reichlich mit Wasser versetzt und die dünnflüssige Masse ohne vorheriges Auspressen unter einem Druck von 50 bis 60 mm destilliert, bis das Destillat nicht ein einziges Öltröpfchen mehr enthielt. Bei der Destillation war jede indirekte Heizung mit Manteldampf vermieden und nur direkt in die Flüssigkeit einströmender Wasserdampf verwendet worden. Das erhaltene Destillationswasser wurde nicht kohobiert, sondern fand zur Verdünnung des Schalenbreies bei der nächsten Destillation Verwendung.

Auf diese Weise erhielten Schimmel & Co. 0,3 % Öl vom Gewicht der Citronen. Das Öl hatte reinen Geruch und folgende Eigenschaften:

$d_{15°}$ 0,8551, $\alpha_D + 55° 30'$, α_D der ersten 10 % des Destillats $+ 48°$, Citral 3,4 %,
$d_{15°}$ 0,8547, $\alpha_D + 56° 22'$, α_D „ „ 10 % „ „ $+ 50° 4'$, „ 4,5 %.

Je höher die Destillationstemperatur gehalten wird, um so günstiger verläuft die Destillation, um so leichter ist eine Steigerung der Ausbeute zu erreichen, aber um so mehr leidet auch der Geruch des Öls. Anderseits gewährleistet eine niedrige Temperatur zwar reinen Ölgeruch, erschwert aber die Verdampfung, sodaß weniger Öl, besonders weniger von dem schwerer flüchtigen Citral überdestilliert.

[1]) Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio. Anno IX, Serie C, fascicolo 9, S. 21.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 60.

Darstellung des konzentrierten oder terpenfreien Citronenöls. Die Gewinnung eines konzentrierten, d. h. von den wenig riechenden Terpenen befreiten Citronenöls kann auf verschiedene Weise geschehen; die Fabriken arbeiten dabei nach besonderen, geheim gehaltenen Verfahren, die teils auf fraktionierter Destillation mit oder ohne Vakuum, teils auf der größeren Löslichkeit der Nichtterpene in Alkohol geringerer Stärke beruhen, oder in einer Verbindung beider Methoden bestehen. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß die Produkte auch verschieden ausfallen. Ein bedeutender Unterschied in der Drehung macht sich bemerkbar, wenn man entweder nur die Terpene oder aber auch die Sesquiterpene entfernt. Im ersten Fall ist das konzentrierte Öl links-, im zweiten rechtsdrehend.

Eigenschaften. Citronenöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der frischen Citronen und von aromatischem, mildem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Es ist sehr schwer, allgemein gültige Grenzwerte für die Konstanten des Citronenöls aufzustellen, weil schon, wie aus der beigegebenen Karte ersichtlich ist, häufig die Öle einzelner, räumlich voneinander nur wenig entfernter Distrikte beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen. Auch haben Jahreszeit und Reifezustand der Früchte einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der Öle. Es weisen z. B. die Produkte der im Anfang der Kampagne, also im November geernteten Früchte das höchste Drehungsvermögen auf, das sich im Lauf des Winters mit zunehmender Fruchtreife stetig vermindert; gleichzeitig steigen spezifisches Gewicht und Citralgehalt. Nun kommt es manchmal vor, daß, wenn bei knapper Ernte Ölmangel eintritt, Citronen verarbeitet werden, die in normalen Jahren zu andern Zwecken Verwendung finden. So ist beispielsweise im Jahre 1913, als der Preis des Citronenöls die enorme Höhe von ℳ 43.— für 1 kg erreichte, im April und Mai sehr viel Öl aus den sogenannten Bianchetti-Citronen (s. S. 8) gepreßt worden, das sich durch niedrigen Citralgehalt und ein bis herunter zu $+54°$ gehendes Drehungsvermögen auszeichnete. Zu berücksichtigen ist außerdem, daß die Witterungsverhältnisse, z. B. anhaltende Trockenheit oder kaltes Wetter, die Eigenschaften der Öle beeinflussen können.

Das spez. Gewicht liegt im allgemeinen zwischen 0,856 und 0,861, es ist jedoch schon bei reinen Ölen als untere Grenze 0,854 beobachtet worden.

Das optische Drehungsvermögen[1]) schwankt in der Regel von + 57 bis + 61°. Wie aber aus der Karte ersichtlich ist, liefern einige Gegenden, besonders die im westlichen Teil der Insel, Öle, die nur + 56° drehen. Chace[2]) beobachtete einmal sogar nur 54,16°. In gewissen Bezirken steigt die Drehung bis auf + 67°.

Der Abdampfrückstand, dessen Bestimmung bei Bergamottöl besprochen ist, schwankt zwischen 2,1 und 4 %, er ist bei den mit der Maschine gepreßten Ölen höher und beträgt dann bis zu 5[3]) bis 6,6 %[4]). S. Z. des Abdampfrückstandes 19 bis 39, E. Z. 100 bis 214, und zwar liegt die E. Z. beim Verdampfen kleiner Mengen (5 bis 10 g) nicht unter 150; beim Verdampfen größerer Mengen ist bis herunter zu 100 beobachtet worden, offenbar weil hier während der langen Abdampfzeit ein Teil des Öls verharzt.

Der Brechungsindex $n_{D20°}$ liegt zwischen 1,474 und 1,476.

Löslichkeit. Die das Citrapten (s. unter Zusammensetzung S. 29) begleitenden schleimigen und pflanzenwachsartigen Bestandteile bewirken, daß das Öl meist nicht vollständig löslich in (6 bis 8 Vol.) 90 %igem Alkohol ist. Es löst sich jedoch klar in 0,5 bis 1 Vol. 95 %igen Alkohols und in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Benzin sind wegen des Wassergehalts des Öls meist etwas trübe[5]).

---

[1]) Es ist erforderlich, auch bei Citronenöl aus dem bei Pomeranzenöl (Anmerkung 4 auf Seite 56) angeführten Grunde, die Rotationsbestimmungen bei 20° auszuführen oder auf 20° umzurechnen. Wird die Drehung bei einer unter 20° liegenden Temperatur bestimmt, so sind für jeden Temperaturgrad unter 20° von dem gefundenen Wert 9 Minuten abzuziehen. Bei Ausführung der Untersuchung bei einer über 20° liegenden Temperatur sind jedoch 8,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

[2]) The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Dept. of Agricult. Bur. of Chemistry Circular No. 46, p. 17.

[3]) E. Bertè u. G. Romeo, Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42.

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) Vgl. Bd. I, S. 585.



Fig. 7. Entfernen des Fruchtfleisches der Citronen (Messina).

Der Citralgehalt des Citronenöls beträgt etwa 3,5 bis 4 bis 5 %, wenn er nach der Kleberschen Methode (Näheres siehe unter Prüfung, S. 44) bestimmt wird.

Über die Drehung der beim Fraktionieren zuerst übergehenden 10 % siehe S. 46.

Eigenschaften des terpenfreien Citronenöls.

Da, wie bereits auf S. 17 ausgeführt wurde, die Verfahren der einzelnen Fabrikanten zur Darstellung des terpenfreien Citronenöls[1]) sehr verschieden sind, so fallen auch die Produkte so verschieden aus, daß es unmöglich ist, allgemein gültige Grenzwerte aufzustellen. Außerdem unterscheidet man zwischen solchen Ölen, die nur von Terpenen und solchen, die gleichzeitig von Sesquiterpenen befreit sind. E. J. Parry[2]) hat an einer Reihe von solchen konzentrierten Citronenölen folgende Grenzwerte beobachtet:

	Terpenfrei	Terpen- und sesquiterpenfrei
$d_{15°}$	0,8935 bis 0,899	0,898 bis 0,902
α_D	—5° bis —8° 30′	+1° bis —3° 45′
n_D	um 1,4810	—
Citral . . .	42 bis 48 %	im Durchschnitt 65 % oder auch etwas höher.

E. Böcker[1]) fand bei 2 terpen- und sesquiterpenfreien Ölen eigener Darstellung: $d_{15°}$ 0,8985 und 0,8993, α_D —2° 35′ und —2° 10′, klar lösl. in 6 und mehr Vol. 60 %igen Alkohols.

Für 2 terpenfreie Citronenöle, ebenfalls eigener Darstellung, gibt er an: $d_{15°}$ 0,8951 und 0,8971, α_D —7° 10′ und —5° 40′, klar löslich in 1,4 in dem einen, und in 0,9 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols in dem andern Fall.

Über die Bestimmung des Kohlenwasserstoff- und Citralgehalts konzentrierter Citronenöle s. S. 51.

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Ein authentisches Muster eines mit der Maschine gepreßten Öls hatte folgende Eigenschaften: Farbe grün, $d_{15°}$ 0,8630,

[1]) Vgl. E. Böcker, Über terpen- und sesquiterpenfreie Öle. Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 201. — Journ. f. prakt. Chem. II. 81 (1910), 266; 90 (1914), 393.

[2]) Chemist and Druggist 83 (1913), 378.



Fig. 8. Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Messina).

$\alpha_{D20°} + 58° 5'$, α_D der ersten 10 % $+ 56° 34'$, $n_{D20°}$ 1,47695, Abdampfrückstand 6,6 % mit S. Z. 25,5 und E. Z. 136,7, Citralgehalt 6 %[1]).

Die Konstanten eines spanischen Citronenöls waren: $d_{15°}$ 0,862, $\alpha_{D20°} + 63° 32'$, α_D der ersten 10 % $+ 67° 10'$.

Bei einem kalifornischen Öl[2]) wurden folgende Zahlen erhalten: $d_{15°}$ 0,8598, $\alpha_{D20°} + 53° 56'$, α_D der ersten 10 % $+ 48° 42'$, $n_{D20°}$ 1,47490, Abdampfrückstand 3,6 %.

Die Farbe des Oleoresin-Citronenöls (Vgl. S. 14) ist dunkeloliv; $d_{15°}$ 0,8730 bis 0,8836; $\alpha_{D20°} + 57° 30'$ bis $+ 60° 30'$; α_D der ersten 10 % $+ 54° 11'$ bis $+ 69° 40'$; Abdampfrückstand 14,2 bis 15,4 %; S. Z. des Abdampfrückstandes 25,4; E. Z. 102,1; Citralgehalt 6 %.

Eigenschaften von Citronenöl-Terpenen: $d_{15°}$ 0,852 bis 0,854; $\alpha_{D20°} + 62$ bis $+ 72°$; $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,475; löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. 90 %igen und in 1,7 u. m. Vol. 95 %igen Alkohols.

Aufbewahrung. Citronenöl setzt, wie alle durch Pressung gewonnenen ätherischen Öle, beim Stehen einen mehr oder weniger kristallinischen Bodensatz ab.

Durch die Einwirkung von Licht und Luft wird es schnell verändert, verliert seine Farbe und scheidet am Boden eine dicke, schmierige, braune Masse ab. Gleichzeitig erhöht sich das spez. Gewicht und die Löslichkeit in 90 %igem Alkohol vergrößert sich. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die man auch an altem, schlecht aufbewahrtem Terpentinöl beobachten kann. Citronenöl ist deshalb in sorgfältig verschlossenen, bis an den Hals gefüllten Gefäßen im Dunkeln an einem kühlen Orte aufzubewahren.

Zusammensetzung. Trotzdem das Citronenöl schon seit geraumer Zeit bekannt und vielfach benutzt worden ist, hat es verhältnismäßig lange gedauert, bis man einen auch nur oberflächlichen Einblick in die Natur dieses aus so zahlreichen Bestandteilen zusammengesetzten Körpergemisches gewonnen hat. Hierbei ist indes zu berücksichtigen, daß die Untersuchung durch

[1]) Wenn nichts andres bemerkt ist, ist der Citralgehalt stets nach der Methode von Kleber (s. S. 44) bestimmt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 24.

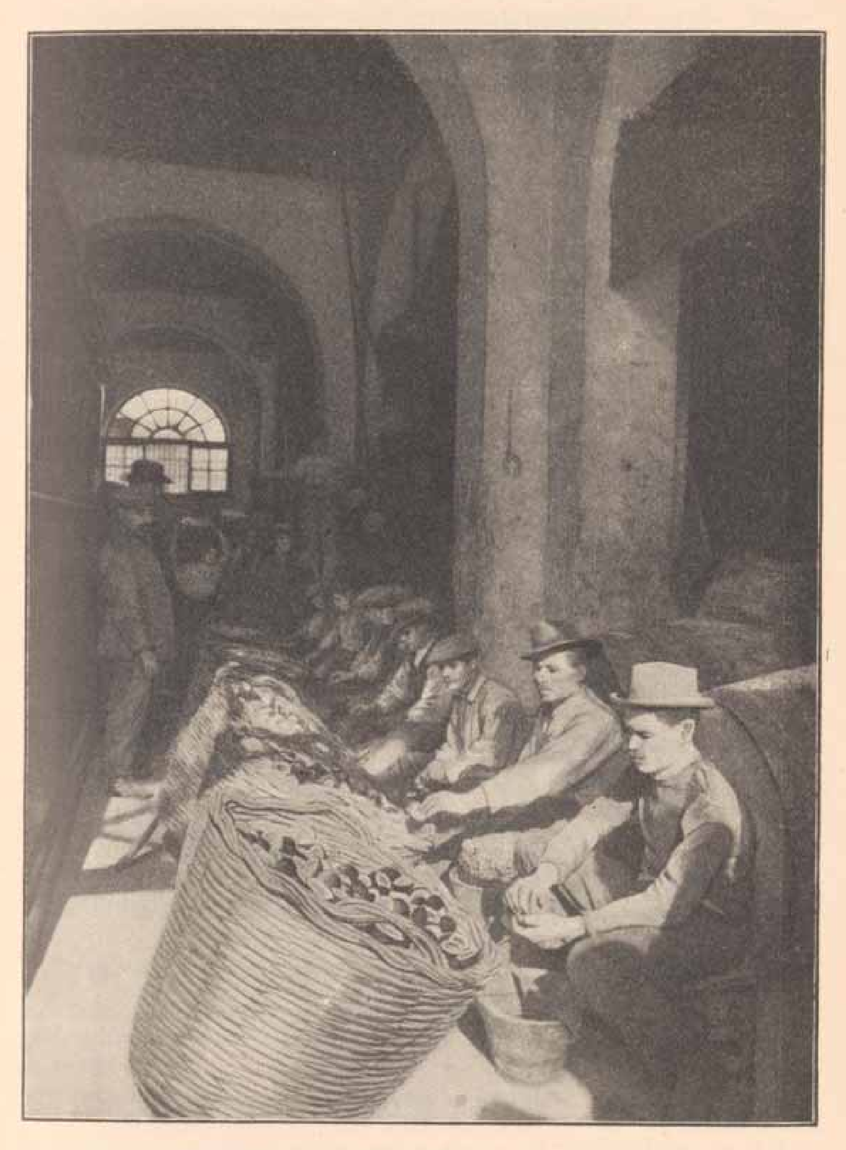


Fig 9. Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Palermo).

das Vorhandensein von nicht flüchtigen Anteilen sehr erschwert wurde, deren Abtrennung selbst durch Wasserdampfdestillation nicht ohne teilweise Zersetzung der flüchtigen Komponenten möglich ist.

Die kritische Durchsicht der ziemlich umfangreichen Literatur[1]), auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann, ergibt, daß ein Teil der in früherer Zeit untersuchten Öle mit Terpentinöl verfälscht war, was nicht zu verwundern ist, da man erst durch den neuerdings erbrachten Nachweis, daß Citronenöl höchstens Spuren von Pinen enthält, im Stande ist, terpentinölhaltiges Citronenöl von reinem zu unterscheiden.

Schon durch die ersten Analysen des Öls war sein geringer Sauerstoffgehalt erkannt worden. Einzelne Chemiker gingen jedoch so weit, es für sauerstofffrei und nur aus Kohlenwasserstoffen bestehend zu erklären. Dieser Irrtum ist dadurch entstanden, daß zur Untersuchung meist rektifizierte Öle verwendet wurden, bei denen die hoch siedenden sauerstoffhaltigen Anteile im Kolbenrückstand geblieben waren.

Die bisher festgestellten Bestandteile sind, ihren Siedepunkten nach geordnet, folgende:

1. Octylen (?). Gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigsten Anteile großer Mengen von Citronenöl haben H. E. Burgess und T. H. Page[2]), einen Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften isoliert: d 0,7275, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D15°}$ 1,4066, Sdp. 123 bis 124° (768 mm); Molekularrefraktion 38,54. Eine Molekulargewichtsbestimmung sowie eine Verbrennung gaben Werte, die auf die Formeln C_8H_{18} oder C_8H_{16} stimmten. Aus dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei Buttersäure erhalten wurde, schließen Burgess und Page,

[1]) T. de Saussure, Ann. de Chim. et Phys. II. 13 (1820), 262; Liebigs Annalen 3 (1832), 165. — Dumas, Ann. de Chim. et Phys. II. 52 (1833), 45; Liebigs Annalen 6 (1833), 255 und 9 (1834), 61. — Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen 6 (1833), 280. — E. Soubeiran u. H. Capitaine, Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 1; Liebigs Annalen 34 (1840), 317. — Gerhardt, Compt. rend. 17 (1843), 314. — Berthelot, Ann. de Chim. et Phys. III. 37 (1853), 233, 38 (1853), 44 und 40 (1854), 36. — Liebigs Annalen 88 (1853), 346. — A. Oppenheim, Berl. Berichte 5 (1872), 628. — J. Lafont, Bull. Soc. chim. II. 48 (1887), 777 und 49 (1888), 17; Chem. Zentralbl. 1888, I. 107.

[2]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1328.

daß ein Octylen vorliegt, und glauben, daß dieser Kohlenwasserstoff ein normaler Bestandteil des Citronenöls ist.

2. α-Pinen. Dies Terpen scheint manchmal ganz zu fehlen oder ist in nur so kleiner Menge vorhanden, daß sein Nachweis mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wegen der Wichtigkeit der Frage, ob Pinen ein natürlicher Bestandteil des Citronenöls ist, hatten Schimmel & Co.[1]) im Jahre 1897 versucht, den Kohlenwasserstoff durch sorgfältiges Fraktionieren von 50 kg Citronenöl im Vakuum zu isolieren, sie hatten aber schließlich nur 0,016 % unter 170° siedende Anteile erhalten. Da diese die Eigenschaften des Pinens nicht besaßen, und da ein zweiter Versuch dasselbe Resultat gab, hatten die Chemiker dieser Firma seine Anwesenheit bestritten. H. E. Burgess und J. F. Child[2]) hatten später aus einer linksdrehenden, entsprechend siedenden Fraktion ein bei 124° schmelzendes Chlorwasserstoff-Additionsprodukt bekommen, weshalb sie auf l-Pinen schlossen. Bei einer weiteren Untersuchung gelang es Schimmel & Co.[3]), eine ganz unbedeutende Menge Pinen durch das Nitrolbenzylamin nachzuweisen. Später wurde der Pinennachweis von Schimmel & Co.[4]) bei 36, aus ganz zuverlässiger Quelle stammenden Citronenölmustern ausgeführt und in ihnen ausnahmslos Spuren dieses Terpens gefunden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Pinen oft in geringen Mengen im normalen Citronenöl vorkommt, manchmal aber auch ganz fehlt. Unter welchen Umständen der Citronenbaum Pinen hervorbringt und unter welchen Bedingungen er pinenfreie Öle erzeugt, ist noch nicht ermittelt worden.

Ein von E. M. Chace ausgearbeitetes Verfahren zum Nachweis kleinster Mengen Pinen im Citronenöl ist auf S. 47 ausführlich beschrieben.

3. Camphen. Schimmel & Co.[5]) hatten die Vermutung ausgesprochen, daß Camphen im Citronenöl enthalten sei, was dann später von Burgess und Child[6]) durch Darstellung von Isoborneol aus einer entsprechenden Fraktion bestätigt wurde.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 19; Oktober 1897, 22.

[2]) Journ. Soc. chem. Industry **20** (1901), 1176.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 24; Oktober 1902, 33.

[4]) *Ibidem* Oktober 1908, 52.

[5]) *Ibidem* Oktober 1902, 34.

[6]) Chemist and Druggist **62** (1903), 476.

4. β-Pinen. Aus einer von 165 bis 168° siedenden Fraktion stellten E. Gildemeister und W. Müller[1]) durch Oxydation Nopinsäure (Smp. 126°) und Nopinon (Semicarbazon, Smp. 188°) her und bewiesen somit das Vorkommen von β-Pinen in dem Öl.

5. β-Phellandren. Es ist zuerst von Schimmel & Co.[2]) aufgefunden und durch sein bei 102° schmelzendes Nitrit erkannt worden. Gildemeister und Müller[3]) bestätigten diesen Befund; sie erhielten bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung ein flüssiges Glykol, das durch Kochen mit verdünnter Säure in einen hydrierten Cuminaldehyd überging, dessen Semicarbazon bei 203 bis 204° schmolz (vgl. Bd. I, S. 342).

6. Methylheptenon. Fraktioniert man das mit Hilfe von Bisulfit aus dem Öl abgeschiedene Aldehyd-Keton-Gemisch, so läßt sich in dem von 174 bis 179° siedenden Vorlauf Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 136 bis 137°, Elementaranalyse) nachweisen[4]).

7. γ-Terpinen. Als Gildemeister und Müller[5]) die höher als 173° siedenden Kohlenwasserstoffe oxydierten, erhielten sie den Erythrit des γ-Terpinens (Smp. 237°), wodurch dieses Terpen zum erstenmal in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist.

8. d-Limonen. Der Bestandteil, aus dem sich die Hauptmenge des Öls zusammensetzt, ist d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°)[6]).

W. A. Tilden[7]) hatte darauf hingewiesen, daß dieses Terpen aus Citronenöl in viel weniger reinem Zustand als aus Pomeranzenöl erhalten wird. Bei der Oxydation der von ihm als „Citren" bezeichneten Limonenfraktion hatte er Paratoluyl- und Terephthalsäure bekommen, zwei Säuren, die beim Oxydieren der entsprechenden Fraktion aus Pomeranzenöl nicht entstehen. Ebenfalls abweichend vom Limonen verhält sich das Citren beim

[1]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 441. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 49.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 22.

[3]) *Loc. cit.* S. 441.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 35.

[5]) *Loc. cit.* S. 443.

[6]) Wallach, Liebigs Annalen **227** (1885), 290.

[7]) Pharmaceutical Journ. III. **8** (1877), 190 und **9** (1879), 654.

Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt zwar, wie bei jenem, unter Bildung von polymeren Produkten Verharzung ein, außerdem aber ist in den mit Wasserdampf leicht flüchtigen Anteilen Cymol, $C_{10}H_{14}$, nachweisbar. Natürlich kann aber die Gegenwart von Cymol nach Anwendung eines so tiefgreifenden Reaktionsmittels wie konzentrierter Schwefelsäure nicht als Beweis für das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs im ursprünglichen Öl angesehen werden. Eher dürfte das Cymol aus Phellandren oder dem viel später entdeckten γ-Terpinen entstanden sein. Denn tatsächlich konnte Cymol bisher ebensowenig wie Pseudocumol[1]) in einem nicht mit Schwefelsäure bearbeiteten Citronenöl aufgefunden werden[2]).

9. Octyl- und Nonylaldehyd. Nach H. E. Burgess[3]) findet sich im Citronenöl ein bei 80 bis 85° (15 mm) siedender kokosartig riechender Aldehyd. Wie H. von Soden und W. Rojahn[4]) feststellten, handelt es sich hier um zwei Aldehyde. Sie sind auf Grund der erhaltenen Semicarbazone der Ansicht, daß ein Gemenge von viel Nonyl- mit wenig Octylaldehyd vorliegt.

10. Citronellal ist von O. Doebner[5]) im Citronenöl aufgefunden worden. Der Aldehyd gibt beim Kondensieren mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin Citronellal-β-naphthocinchoninsäure vom Smp. 225°, eine Verbindung, durch die seine Gegenwart im Citronenöl nachgewiesen wurde. Später bestätigten von Soden und Rojahn[6]) diesen Befund; sie erhielten aus der bei etwa 200° siedenden Aldehydfraktion des Öls das Semicarbazon des Citronellals (Smp. 83 bis 84°).

Augenscheinlich beziehen sich auch frühere Angaben R. S. Ladells[7]), der sogenanntes terpenfreies Citronenöl unter-

[1]) G. Bouchardat u. J. Lafont (Journ. de Pharm. et Chim. V. **27** [1893], 49) fanden nach dem Behandeln des Citrens mit Schwefelsäure im Reaktionsprodukt neben Cymol auch Pseudocumol. Sie scheinen diese beiden Körper als im Citronenöl präexistierend anzunehmen.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 23. — Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 451.

[3]) Proceed. chem. Soc. **17** (1901), 171.

[4]) Berl. Berichte **34** (1901), 2809.

[5]) Arch. der Pharm. **232** (1894), 688. — Berl. Berichte **27** (1894), 352.

[6]) *Loc. cit.*

[7]) Pharmaceutical Journ. III. **24** (1894), 586.

suchte, auf Citronellal. Er isolierte durch Fraktionieren einen bei 206° siedenden, rechtsdrehenden Körper $C_{10}H_{18}O$.

Tilden[1]) beschreibt als Bestandteil des Citronenöls ebenfalls eine rechtsdrehende, etwas über 200° siedende, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzte Substanz, die mit Ausnahme des Drehungsvermögens in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften mit „Terpinol" übereinstimmte. Tilden hatte wohl, wie Ladell, ein Gemenge von Terpineol mit Citronellal in Händen. P. Barbier und L. Bouveault[2]), ebenso wie Burgess und Child[3]), bestreiten indessen das Vorkommen von Citronellal im Citronenöl.

11. α-Terpineol ist in den höher siedenden, durch Behandeln mit Bisulfit von den Aldehyden befreiten Anteilen aufgefunden und durch sein bei 110° schmelzendes Phenylurethan nachgewiesen worden[4]).

12. Citral. Der für den Geruch wichtigste Bestandteil ist das Citral, $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd, der im Jahre 1888 von J. Bertram im Laboratorium von Schimmel & Co. im Citronenöl aufgefunden wurde[5]). Die Menge des Citrals beträgt etwa 3,5 bis 5 % (Klebersche Methode). Über die quantitative Bestimmung s. S. 31 bis 44.

13 und 14. Linalyl- und Geranylacetat. Nach J. C. Umney und R. S. Swinton[6]) enthalten die Citronenöle von Messina und Palermo Geranylacetat. Sie entfernten aus sogenanntem konzentriertem Citronenöl, d. h. aus den hochsiedenden sauerstoffreichen Anteilen, die Aldehyde mit heißer Bisulfitlösung und verseiften die Nichtaldehyde. Aus der Lauge wurde Essigsäure abgeschieden, und aus dem Öl eine Fraktion erhalten, die mit Chlorcalcium eine feste Verbindung einging und bei der Oxydation Citral lieferte, also aus Geraniol bestand, das ursprünglich im Öl als Essigester vorhanden sein muß. Aus dem Palermo-Citronenöl wurde neben Geraniol eine Fraktion von den Eigenschaften des l-Linalools isoliert. Umney und Swinton sind der Ansicht, daß die Geruchsunterschiede, die zwischen den

[1]) *Loc. cit.*
[2]) Compt. rend. **122** (1896), 85.
[3]) Chemist and Druggist **60** (1902), 812.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 34.
[5]) *Ibidem* Oktober **1888**, 17.
[6]) Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 196 und 370.

Citronenölen von Palermo und Messina bestehen, sowohl auf ein verschiedenes Verhältnis von Citral und Citronellal, als auch auf das Vorhandensein von Linalylacetat im Palermoöl zurückzuführen sind.

15. Bisabolen. Auf das Vorkommen eines Sesquiterpens im Citronenöl hat zuerst V. Oliveri[1]) hingewiesen. Schimmel & Co.[2]) bestimmten die Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs und machten auf sein auffallend niedriges spezifisches Gewicht aufmerksam. H. E. Burgess und T. H. Page[3]) erhielten aus ihm ein bei 79 bis 80° schmelzendes Chlorhydrat und stellten seine Übereinstimmung mit dem vorher von ihnen im Limettöl gefundenen Limen fest. Wie Gildemeister und Müller[4]) nachgewiesen haben, sind diese beiden Sesquiterpene identisch mit dem schon früher bekannten Bisabolen aus dem Bisabolmyrrhenöl[5]).

16. Cadinen (?). Das Bisabolen wird von einem höher siedenden Sesquiterpen begleitet, das ebenfalls ein Chlorhydrat bildet, dessen Schmelzpunkt wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge durch Umkristallisieren zwar nicht über 110 bis 113° gebracht werden konnte, dessen ganzes Verhalten aber auf Cadinen hindeutete[4]).

17. Säuren. Nach von Soden und Rojahn[6]) lassen sich beim Schütteln von Citronenöl mit Natriumbicarbonatlösung, Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther geringe Mengen von Säuren isolieren, die teils mit Wasserdampf flüchtig, teils nicht flüchtig sind; letztere fluorescieren schwach blau und sollen sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Farbe lösen.

E. J. Parry[7]) glaubt, daß im Öl spurenweise der Methylester der Anthranilsäure vorkommt.

18. Citropten, Citrapten oder Citronencampher. Beim längeren Stehen scheiden sich aus dem gepreßten Citronenöl

---

[1]) Gazz. chim. ital. **21**, I (1891), 318; Berl. Berichte **24** (1891), 624, Referate.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 26.

[3]) Journ. chem. Soc. **85** (1904), 416.

[4]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 50.

[5]) Vgl. W. Tucholka, Arch. der Pharm. **235** (1897), 292.

[6]) *Loc. cit.*

[7]) Chemist and Druggist **56** (1900), 993.

wachsartige, weiche, mehr oder weniger schleimige Bestandteile ab, die auch als gelbbraune Masse im Rückstand bleiben, wenn das Öl rektifiziert oder abgedampft wird. Über seine Zusammensetzung besteht eine umfangreiche Literatur[1]). Erst E. Schmidt[2]) ist es gelungen, die Konstitution des Citroptens, das mit Limettin identisch ist, aufzuklären. Das aus den Destillationsrückständen des Citronenöls durch Behandlung mit Äther gewonnene Citropten ist eine körnig kristallinische, in Äther unlösliche Masse, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton und Methylalkohol sowie aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Form glänzender, farbloser Nadeln vom Smp. 146 bis 147° erhalten wird. Die Lösungen zeigen schön blauviolette Fluorescenz. Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ und aus der Methoxylbestimmung der Gehalt von zwei Methoxylgruppen. Beim Schmelzen mit Kali wird Phloroglucin und Essigsäure gebildet. Mit Brom in Chloroformlösung vereinigt sich Citropten zu einem bei 250 bis 260° schmelzenden Bibromid $C_{10}H_{10}Br_2O_4$. Die Vermutung, daß das Citropten ein methyliertes Dioxycumarin sei, wurde durch die Synthese bestätigt. Ausgehend vom Phloroglucin erhielt Schmidt durch dessen Überführung in Phloroglucinaldehyd und Kondensation dieses nach der Cumarinsynthese ein Dioxycumarin, das bei der Methylierung eine Verbindung gab, die in ihren Eigenschaften mit Citropten übereinstimmte. Smp. 146 bis 147°. Dem Citropten kommt hiernach die Formel zu:

H OCH₃ → $H \quad OCH_3$

$CH_3O\langle \quad \rangle CH = CH$

$H \quad O \cdot CO$

Außer dem Citropten ist in den Citronenöl-Rückständen, wie Schmidt fand, neben andern Verbindungen ein bei 89° schmelzendes Phenol enthalten, das sich in Schwefelsäure mit tief roter Farbe löst, aber nicht mit Eisenchlorid reagiert.

---

[1]) G. J. Mulder, Liebigs Annalen **31** (1839), 69. — W. Tilden u. C. Beck, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 328; Berl. Berichte **23** (1890), 500, Referate. — L. Crismer, Bull. Soc. chim. III. **6** (1891), 30; Berl. Berichte **24** (1891), 661, Referate. — E. Theulier, Rev. gén. de Chim. **3** (1900), 421. — H. E. Burgess, Proceed. chem. Soc. **17** (1901), 171.

[2]) Apotheker Ztg. **16** (1901), 619. — Arch. der Pharm. **242** (1904), 288.

Prüfung. Die Untersuchung des Citronenöls auf Reinheit gehört zu den schwierigsten Aufgaben des analytischen Chemikers. Wie bereits gezeigt wurde, wechseln die Eigenschaften der Öle schon stark mit den Produktionsgebieten, und die zu verschiedenen Zeiten geernteten Früchte geben wiederum Öle, die beträchtliche Abweichungen voneinander zeigen. Hinzu kommt, daß man einen Verschnitt mit den bei der Fabrikation der terpenfreien Öle abfallenden Terpenen bisher noch nicht mit Sicherheit zu erkennen im Stande ist, wenn sich der Zusatz in gewissen Grenzen hält. Erschwerend bei der Untersuchung des Citronenöls wirkt auch sein Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen, die das Herausarbeiten und die Bestimmung gewisser charakteristischer Bestandteile, wie beispielsweise des Citrals, stören. Die Citralbestimmung im Citronenöl ist überhaupt eins der heikelsten Probleme, da sie bei dem niedrigen Gehalt an diesem Aldehyd außerordentlich genau sein muß, wenn sie ihren Zweck, nämlich Verfälschungen mit andern nicht aldehydischen Körpern nachzuweisen, erfüllen soll. Zu bedenken ist auch, daß der Fälscher leicht durch Zusatz von Citral oder einem citralhaltigen Öl das fehlende ergänzen kann.

Grobe Verfälschungen lassen sich zunächst durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts und der optischen Drehung feststellen. Wichtige Schlüsse lassen sich oft auch aus der Menge des Abdampfrückstandes ziehen. Verfälschungen mit Terpentinöl werden in den meisten Fällen durch Vergleichung der optischen Drehung der bei der Fraktionierung zuerst übergegangenen 10 % mit der Drehung des ursprünglichen Öls (Destillationsprobe) gefunden. Über die Löslichkeitsbestimmung nach G. Patanè (vgl. S. 48) liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor, aus denen sich ihr Wert beurteilen ließe. Ebensowenig hat die Viskositätsbestimmung (s. S. 50) bisher Eingang in die Praxis gefunden.

CITRALBESTIMMUNGSMETHODEN.

1. Den ersten Versuch, das Citral im Citronenöl quantitativ zu bestimmen, machte H. Garnett[1]), der die Aldehyde durch Reduktion mit Natrium in Alkohole überführen und diese durch

[1]) Chemist and Druggist 48 (1896), 599.

Acetylieren bestimmen wollte. Leider verläuft, wie ausführliche Versuche ergeben haben, die Reaktion nicht quantitativ und die Resultate sind infolgedessen unbrauchbar[1]).

2. Methode von J. Walther. Walther[2]) hat das Citraloxim zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Er erhitzt eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat von bekanntem Gehalt mit einer bestimmten Menge Citronenöl (etwa 10 g) und etwas Natriumbicarbonat $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade in einem langhalsigen Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, zum Sieden. Nach dem Erkalten wird in dem Reaktionsprodukt das unverbrauchte Hydroxylaminchlorhydrat durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bestimmt. Die Differenz, die sich zwischen dem angewandten und dem so gefundenen Hydroxylaminchlorhydrat ergibt, ist diejenige Menge, die mit dem Citral in Reaktion getreten ist, woraus sich durch Rechnung dessen Prozentgehalt ermitteln läßt. Das Verfahren hat sich wegen der ungenauen Ergebnisse nicht bewährt[3]). Aus diesem Grunde ist es von A. H. Bennett[4]) abgeändert worden, der zur Vermeidung der Kohlensäureentwicklung und der damit unter Umständen verbundenen Verluste an Hydroxylamin statt Natriumbicarbonat Kalilauge verwendet, und zwar so viel, daß eine im Verhältnis zu dem vorhandenen Citral überschüssige Menge Hydroxylamin aus seinem salzsauren Salz frei wird, daß aber noch ein Rest von unverändertem Chlorhydrat vorhanden ist. Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80%iger Alkohol) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien, starken Alkohols versetzt und $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man z. T. zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titrimetrisch bestimmt,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 32.

[2]) Pharm. Zentralh. **40** (1899), 621; **41** (1900), 585.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 19 und Oktober **1901**, 21.

[4]) Analyst **34** (1909), 14; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 593.

daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals. Bennett hat die Brauchbarkeit der Methode an reinem Citral erprobt; bei Citronenölen schwankte der so bestimmte Citralgehalt zwischen 4,3 und 5,2 %.

Schimmel & Co.[1]) stellten fest, daß bei Mischungen mit reinem Citral die Resultate um durchschnittlich 10 % zu niedrig ausfallen.

3. Methode nach A. Soldaini und E. Bertè[2]). Man mißt bei einer bestimmten Temperatur in einer zylindrischen, in 1/10 ccm geteilten Pipette 5 ccm Citronenöl ab und läßt es in ein etwa 100 ccm haltendes Fraktionskölbchen fließen, dessen Hals sich derartig verengt, daß man ihn durch einen Gummischlauch mit der umgedrehten Pipette verbinden kann. Das seitliche Rohr des Kolbens ist in die Höhe gebogen und kann durch ein Stückchen Schlauch und einen Quetschhahn verschlossen werden. Zu der in dem Kolben befindlichen Essenz bringt man 25 ccm einer gesättigten und etwas überschüssige schweflige Säure enthaltenden Lösung von Kaliumbisulfit und schüttelt kräftig um. Dann digeriert man das Gefäß 10 Minuten lang auf einem kochenden Wasserbade, indem man in kurzen Intervallen stark schüttelt und dafür sorgt, daß der Kolben sich nur so stark erwärmt, daß man seinen Boden noch mit der Hand anfassen kann. Hierauf läßt man unter fortwährendem Schütteln erkalten, erwärmt nochmals 5 Minuten lang, ohne mit dem Schütteln aufzuhören und läßt die Flüssigkeit nun vollständig kalt werden. Jetzt verbindet man das Seitenrohr mit einem Trichter, durch den man nach Belieben Wasser in den Kolben eintreten lassen kann, setzt die gereinigte und getrocknete Pipette mit Hilfe eines Gummischlauches umgekehrt auf die obere Kolben-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 153.

[2]) Metodi generali per l'analisi delle essenze ed in particolare per le essenze esperidee. Boll. chim. farm. 38 (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 22.

öffnung, läßt durch den seitlichen Ansatz kleine Mengen Wasser eintreten und veranlaßt unter Klopfen und Stoßen das aufschwimmende Öl, in die Pipette emporzusteigen. Um etwa an der Wand hartnäckig anhaftende Öltröpfchen loszulösen, läßt man durch das Seitenrohr einzelne Luftblasen eintreten, die beim Aufsteigen die öligen Partikel mit sich fortreißen. Ist alles Öl in dem graduierten Teil der Pipette vereinigt, so läßt man die Ölschicht ganz klar werden und liest an der Skala ihr Volumen ab, aus dem man leicht den Gehalt an Volumprozenten berechnen kann. Um diese auf Gewichtsprozente zu reduzieren, legt man als mittleres spezifisches Gewicht des Citronenöls 0,850[1]) zu Grunde.

Dies Verfahren versagt, weil sich an der Grenze der wäßrigen und öligen Zone eine größere oder kleinere Schicht von schleimigen und salzartigen Ausscheidungen bildet, die ein genaues Ablesen unmöglich machen.

4. Methode nach E. J. Parry. Parry[2]) hat vorgeschlagen, das Citral im Citronenöl mit Hilfe der von Tiemann entdeckten Citrylidencyanessigsäure zu bestimmen. Von 200 ccm Citronenöl werden bei etwa 15 mm Druck ungefähr 175 ccm abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird unter Berücksichtigung der Temperatur gemessen und davon 10 ccm zusammen mit einer Lösung von 5 g Cyanessigsäure in 30 g 15 %iger Natronlauge im Cassiakölbchen bei niederer Temperatur kräftig durchgeschüttelt. Die Aldehydanteile des Öls lösen sich in der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit auf, während sich die leichteren, nicht aldehydischen Anteile obendrauf ansammeln; ihr Volumen wird am graduierten Halse des Cassiakölbchens abgelesen, und zwar bei derselben Temperatur, wie vorher das Volumen des gesamten Destillationsrückstandes. Die ermittelte Anzahl ccm ist sodann zunächst von 10 zu subtrahieren; diese Differenz, bezogen auf die Menge des angewandten (200 ccm) und schließlich auf 100 Teile Citronenöl, gibt dessen Prozentgehalt an Aldehyden an.

Obwohl bei Versuchen mit Citralgemischen von bekanntem Gehalt die gefundenen Zahlen mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmten (meist wurden etwas zu hohe Werte gefunden),

---

[1]) Ist anscheinend ein Druckfehler, es soll wohl 0,859 heißen.

[2]) Chemist and Druggist 56 (1900), 376.

so ist die Methode für Citronenöl deshalb nicht anwendbar, weil eine scharfe Ablesung, wegen der Ansammlung schleimiger Bestandteile an der Trennungsschicht ähnlich wie bei der Bisulfitmethode, nicht möglich ist[1]).

5. Methode nach S. S. Sadtler[2]). Ihr liegt die von Tiemann gemachte Beobachtung zugrunde, daß beim Schütteln von Citral mit einer neutralen Natriumsulfitlösung Citraldihydrodisulfonsäure entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd:

$$C_9H_{15}CHO + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2CHO + 2NaOH.$$

Durch Titration mit Halbnormal-Salzsäure wird die Menge des freigewordenen Natriumhydroxyds festgestellt und hieraus der Citralgehalt berechnet. Die Ausführung ist die folgende:

5 bis 10 g Citronenöl werden in einem Erlenmeyerkölbchen, nach der Neutralisation der freien Säure mit Halbnormal-Kalilauge, mit der fünffachen Menge einer 20 %igen Natriumsulfitlösung versetzt, die vorher unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator bei Wasserbadtemperatur mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert worden ist. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt und das bei der Reaktion entstehende Natriumhydroxyd von Zeit zu Zeit mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert. Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung neutral bleibt, was nach etwa ½ Stunde der Fall ist. Aus der verbrauchten Salzsäuremenge ergibt sich die freigewordene Menge Natriumhydroxyd und hieraus der Citralgehalt. Bezeichnet a die verbrauchten ccm Halbnormalsäure und s die angewandte Ölmenge in Grammen, so findet man den Prozentgehalt an Citral nach der Formel

$$\frac{3{,}8 \cdot a}{s}.$$

Die Endreaktion ist so wenig scharf, daß man zu übereinstimmenden Ergebnissen nicht kommt. Beim Neutralisieren der abgespaltenen Natronlauge mit Halbnormalsäure geht die durch Rosolsäure bedingte anfängliche Rotfärbung sehr allmählich in ein immer helleres Rosa über, und es ist schwer zu entscheiden, welchen Farbenton man als für das Ende der Reaktion maßgebend betrachten soll. Bis zum völligen Farbumschlag der

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 22.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 76 (1904), 84.

Lösung darf aber nicht titriert werden, da man dann Resultate erhält, die um mehrere Prozente zu hoch ausfallen[1]).

6. Methode nach G. Romeo[2]). Dies Verfahren ist dem Sadtlerschen sehr ähnlich, leidet aber an demselben Mangel, daß eine genaue Titration nicht ausführbar ist. Bei der Nachprüfung war es noch nicht einmal möglich, nach der gegebenen Vorschrift die Lösung scharf einzustellen[3]).

Die Methode gründet sich darauf, daß Citral mit einer Lösung von neutralem und saurem Natriumsulfit unter Bildung von citraltrihydrotrisulfonsaurem Natrium nach folgenden Gleichungen reagiert:

$$1.\quad C_9H_{15}\cdot C{}^{H}_{O} + {}^{2Na_2\,SO_3}_{NaHSO_3} + 2H_2O$$
$$= C_9H_{17}\cdot(SO_3Na)_2\cdot CH(OH)SO_3Na + 2NaOH.$$

$$2.\quad 2NaOH + 2NaHSO_3 = 2H_2O + 2Na_2SO_3.$$

Demnach entsprechen drei Säureäquivalente einem Molekül Citral. Zur Ausführung des Versuches wird eine Lösung von 400 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 1 Liter Wasser + 160 ccm einer gesättigten Kaliumbisulfitlösung gegen Halbnormal-Kalilauge eingestellt, darauf z. B. 25 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Citronenöl erwärmt, der Säureverbrauch durch Titration (als Indikator wird Rosolsäure empfohlen) ermittelt und der Citralgehalt daraus rechnerisch gefunden. Es wurden Versuche an reinem Citral, Gemischen von Citral und Xylol von bekanntem Citralgehalt und citralhaltigen ätherischen Ölen (gewöhnlichem und terpenfreiem Citronenöl) angestellt. Die vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmen unter sich gut überein. Vier verschiedene Citronenöle wiesen einen Gehalt von 3,64 bis 4,48 % Citral auf.

R. O. Brooks[4]) verwendet an Stelle von Natriumsulfit eine neutralisierte Kaliumbisulfitlösung, aber auch diese Abänderung kann nach Schimmel & Co.[5]) die der Methode anhaftenden Mängel nicht beseitigen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 43.

[2]) Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 26.

[4]) Americ. Perfumer 3 (1908), 24.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 162.

7. Methode nach P. B. Rother[1]). Das Verfahren, das zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen dient, beruht darauf, daß man diese durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion bringt und darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Nach E. Fischer wirkt Jod auf Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2J_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5NH_2 \cdot HJ + 3HJ.$$

Bei Gegenwart überschüssigen Jods verläuft die Reaktion jedoch nach E. von Meyer in folgender Weise:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2J_2 = C_6H_5J + N_2 + 3HJ.$$

Man wägt reichlich 5 g Phenylhydrazin ab, löst in ca. 250 ccm angewärmtem Wasser, filtriert zur Entfernung verharzter Produkte in einen Halbliterkolben und füllt nach dem Abkühlen mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die nur wenig haltbare Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Titer der Phenylhydrazinlösung wird folgendermaßen bestimmt: In einen Literkolben gibt man etwa 300 ccm Wasser und genau 40 ccm Zehntelnormal-Jodlösung. Alsdann läßt man 10 ccm der Phenylhydrazinlösung aus einer Bürette in ein mit ca. 50 ccm Wasser beschicktes Kölbchen fließen und gibt den Inhalt allmählich unter kräftigem Umschwenken in den Literkolben. Nach ca. 1 Minute wird mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert; 0,1 g reines Phenylhydrazin entspricht 37 ccm Zehntelnormal-Jodlösung.

Von dem zu prüfenden Citronenöl werden ca. 10 g in einem Wägegläschen abgewogen und zur Vermeidung von Oxydation sofort einige Kubikzentimeter Alkohol hinzugegeben. Man spült sodann den Inhalt des Wägegläschens mit etwa 30 ccm Alkohol in ein Viertelliterkölbchen und läßt nun so viel von der eingestellten Phenylhydrazinlösung hinzufließen, daß auf 1 Mol. Aldehyd oder Keton 1 Mol. Phenylhydrazin kommt. Die Mischung wird dann mehrmals kräftig durchgeschüttelt und unter wiederholtem Durch-

---

[1]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öle. Inaug. Dissert. Dresden 1907.

schütteln etwa 20 Stunden vor Licht geschützt stehen gelassen. Jetzt trennt man das nicht angegriffene Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es mehrmals mit Wasser aus, das man mit der zu titrierenden Flüssigkeit vereinigt. Darauf verdünnt man mit Wasser und filtriert durch ein Faltenfilter (bei unklaren Flüssigkeiten unter Zusatz von etwas Gips) in einen Literkolben, der ca. 500 ccm Wasser und 10 bis 20 ccm Zehntelnormal-Jodlösung enthält, je nach der Menge des angewendeten Phenylhydrazins. Während des Filtrierens ist öfter umzuschwenken. Das Filter wird gut mit Wasser nachgewaschen, sodann wird nach Zusatz von Stärkelösung mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Der Prozentgehalt x an Aldehyd berechnet sich nach der Formel: $x = \frac{d \cdot M}{100 \cdot 4 \cdot s}$, worin d die Differenz zwischen den dem angewandten Phenylhydrazin entsprechenden und den beim Versuche verbrauchten Kubikzentimetern Zehntelnormal-Jodlösung bedeutet und M das Molekulargewicht, s die Menge der angewandten Substanz in Grammen ausdrückt.

Bei der Nachprüfung[1]) dieser Methode stellte sich heraus, daß sie im allgemeinen wohl brauchbare Resultate liefert, aber in bezug auf Genauigkeit die volumetrische Bisulfitmethode und die Sulfitmethode nicht bedeutend übertrifft; für die praktische Anwendung in der Technik hat sie den beiden erwähnten Verfahren gegenüber keine Vorzüge, da sie wegen der geringen Haltbarkeit der erforderlichen Lösungen viel zu umständlich ist und es zu lange dauert, bis man das Resultat der Untersuchung erfährt. Sie ist auch nicht so zuverlässig, daß man aus dem Citralgehalt direkt auf die Qualität des Öls Schlüsse ziehen könnte; die Differenzen, die gefunden wurden, sind so groß, daß man auf Grund der Citralbestimmung allein erheblich verfälschte Öle noch für gut befinden könnte.

8. Methode von P. Bruylants. Bereits seit langer Zeit benutzt man zum Nachweis bestimmter Körper (z. B. Sauerstoff, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff) das Blutspektrum, indem man die durch sie hervorgerufenen Veränderungen der Spektra beobachtet. Neuerdings hat nun Bruylants[2]) das spektroskopische Ver-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 123.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) **1907**, 217, 955. — Annal. de Pharm. **13** (1907), 321.

halten des Blutes zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden herangezogen und ist dabei von folgenden Erwägungen ausgegangen. Setzt man gelbes Schwefelammonium und eine kleine Menge Aldehyd zu defibriniertem Blut, so verlieren die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins an Intensität, bis allmählich zwischen ihnen ein drittes Band erscheint, das an Deutlichkeit zunimmt und schließlich die gleiche Intensität erreicht wie die beiden Streifen des Oxyhämoglobins, die sich darauf weiter verändern. Bruylants weist darauf hin, daß nach seiner Methode bei Citralbestimmungen im Citronenöl allerdings alle aldehydischen Bestandteile des Öls bestimmt werden, was aber für die Brauchbarkeit des Verfahrens ohne Belang ist, da die andern Aldehyde neben Citral in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Instrumente und Reagenzien nötig: 1. Ein Spektrophotometer nach d'Arsonval, dessen Gesichtsfeld zu vergleichenden Beobachtungen in zwei übereinanderliegende gleiche Teile geteilt ist, nebst den zugehörigen Gefäßen zur Aufnahme der Lösungen, Büretten und Reagensröhren. 2. Eine aus frischem, defibriniertem Schweineblut hergestellte 3%ige Blutlösung, die im Spektroskop die beiden charakteristischen Streifen des Oxyhämoglobins zeigt. 3. Eine Schwefelammoniumlösung, auf deren Herstellung zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung besondere Sorgfalt zu verwenden ist (ein bestimmtes Volumen Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, mit einem etwas größeren Volumen Ammoniak versetzt und das so erhaltene ammoniakalische Sulfid einige Tage dem Licht ausgesetzt). 4. Vergleichscitrallösungen mit 3, mit 4 und 5% Citral in citralfreiem Öl. 5. Durch Kochen über Kali und m-Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreiter 94%iger Alkohol.

Der Ausführung der Bestimmung haben Vorversuche voranzugehen, durch die der Aldehydgehalt annähernd festgestellt wird. Je 9 ccm der Blutlösung werden unter ganz gleichen Versuchsbedingungen (am besten von zwei Personen) mit je 1 ccm Schwefelammoniumlösung versetzt, dann, ohne umzuschütteln, zu gleicher Zeit langsam mit der Lösung des zu untersuchenden Öls resp. der 5%igen Vergleichscitrallösung überschichtet. Beide Lösungen sind so hergestellt, daß auf 1 ccm

des aldehydhaltigen Öls 5 ccm Alkohol kommen. Zunächst werden 0,15 ccm jeder Lösung zugefügt. Dann werden die Gefäße etwa eine halbe Minute geschüttelt. Nach Abscheidung der unlöslichen Anteile wird die untere Schicht herauspipettiert und in die Spektroskopgefäße gefüllt. Bei genügend schnellem Arbeiten kann man zunächst die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins in beiden Teilen des Gesichtsfeldes feststellen, dann erscheint der Streifen in der Mitte als erste Phase der Reaktion, und zwar in beiden Teilen zu gleicher Zeit, wenn die Aldehydmengen in beiden Lösungen völlig gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so wird nach und nach die Menge der alkoholischen Lösung des Öls um hundertstel Kubikzentimeter vermehrt oder vermindert, während die Menge der Versuchslösung unverändert bleibt. Nach 5 bis 6 Versuchen kann so der Aldehydgehalt angenähert bestimmt werden. Bei der nunmehr folgenden genauen Bestimmung arbeitet man mit einer Vergleichslösung, deren Aldehydgehalt sich möglichst dem des zu untersuchenden Öls nähert. Wenn das Öl weniger als 5 % Aldehyde enthält, geht man von einer Vergleichslösung mit 3 oder 4 % Citral aus, bei mehr als 5 % Aldehydgehalt verwendet man die 5 %ige Lösung und stellt genau wie vorher auf gleichzeitiges Erscheinen des mittleren Absorptionsstreifens ein. Nach einiger Übung läßt sich eine vollständige Bestimmung leicht in einer halben Stunde ausführen. Die Resultate sind ziemlich genau. In einem zusammengestellten künstlichen Öle mit 5,06 % Aldehydgehalt wurden 4,9 % festgestellt.

Der von Bruylants an verschiedenen Citronenölen ermittelte Citralgehalt betrug in Volumprozenten:

Messinaer Öl, Ernte 1906: 4,58 und 4,65 %; Ernte Januar 1905: 5,42 und 5,52 %; Ernte November 1904: 6,47 %.

Öl aus Reggio, Ernte 1906: 5,10 und 5,14 %.

Einige Handelsöle gaben Werte von 3,5 und 3,7 %, ein andres enthielt nur 2,86 %.

So interessant dies Verfahren auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus sein mag, so ist es für den Gebrauch im analytischen Laboratorium viel zu kompliziert, um zur Beurteilung ätherischer Öle verwendet zu werden. Aus diesem Grunde scheint es in der Praxis bisher überhaupt noch nicht benutzt worden zu sein.

9. Methode nach E. M. Chace[1]. Sie beruht auf der Eigenschaft der fuchsinschwefligen Säure, sich bei Gegenwart von Aldehyden zu röten, und zwar je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds mehr oder weniger stark. Durch vergleichende Versuche mit Lösungen von bekanntem Aldehydgehalt wird die Menge des letzteren in dem zu untersuchenden Öl ermittelt.

Zur Ausführung der Bestimmung gehören: 1. Fuchsinschweflige Säure: 0,5 g Fuchsin werden in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von schwefliger Säure hinzugesetzt, die 16 g SO_2 enthält. Man läßt bis zur Entfärbung stehen und füllt dann zum Liter auf. Die Lösung muß alle 2 bis 3 Tage erneuert werden, da sie sehr bald verdirbt. 2. Vollkommen aldehydfreier Alkohol von 95 Volumprozent. Um den Aldehyd bis auf minimale Spuren aus dem Alkohol zu enfernen, läßt man letzteren mehrere Tage über Alkali stehen, destilliert dann ab und kocht das Destillat noch mehrere Stunden am Rückflußkühler mit m-Phenylendiaminhydrochlorid, und zwar mit 25 g pro Liter; der Alkohol wird hierauf wieder abdestilliert und ist dann gebrauchsfertig. 3. Eine Normalcitrallösung („standard solution") d. h. eine 0,1%ige Lösung von Citral in 50%igem, aldehydfreiem Alkohol. Sämtliche, auch die folgenden Lösungen werden genau bei 15° eingestellt, und bei dieser Temperatur auch alle Bestimmungen ausgeführt, indem man die Gefäße vor dem Vergleich 10 Minuten lang in ein Wasserbad von 15° bringt. Ganz besonders hat man eine höhere Temperatur zu vermeiden.

Man verfährt nun folgendermaßen: Je 2 g der zu untersuchenden Citronenöle werden mit aldehydfreiem Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Von diesen Lösungen bringt man je 4 ccm in völlig gleich große Gläser, fügt 20 ccm aldehydfreien Alkohols und hierauf 20 ccm fuchsinschwefliger Säure hinzu und füllt schließlich mit Alkohol auf 50 ccm auf; das Ganze wird gut durchgemischt. Mit der oben angegebenen Normallösung werden in derselben Weise Vergleichsproben von bekanntem Citralgehalt hergestellt. Alle Lösungen läßt man 10 Minuten lang im Wasserbade und vergleicht sodann die Farbtöne, entweder direkt oder mit Hilfe eines Kolorimeters.

---

[1] A method for the determination of citral in lemon oils and extracts. Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1472.

Wie Chace durch Versuche mit Gemischen von bekanntem Citralgehalt feststellte, liefert die Methode bei Mischungen von Citral und Limonen recht befriedigende Resultate; die gefundenen Werte differierten durchschnittlich um nicht mehr als 0,2 % von dem wirklichen Gehalt an Citral. Bei Citronenölen waren die Ergebnisse weniger günstig, nichsdestoweniger blieb auch hier die Fehlergrenze meist unter 0,5 %.

Bei der Nachprüfung des Verfahrens durch Schimmel & Co.[1]) bedienten sich diese nicht eines Kolorimeters, sondern stellten die Farbentöne durch direkten Vergleich fest. Sie verfuhren derart, daß mit der Normallösung acht verschiedene Proben in der oben beschriebenen Weise mit fuchinschwefliger Säure und Alkohol hergestellt wurden, und zwar so, daß jede folgende Probe 1 ccm Lösung = 1 mg Citral mehr enthielt als die vorhergehende; das erste Glas enthielt 1 ccm Normallösung = 1 mg Citral, das achte also 8 ccm Lösung = 8 mg Citral. Dabei ergab sich nun, daß die einzelnen Lösungen bis zu einem Gehalt von 5 mg Citral noch deutliche Farbenunterschiede von Milligramm zu Milligramm zeigten, während die Färbung bei einem Gehalt von mehr als 5 mg Citral so intensiv wurde, daß keine Unterschiede mehr wahrnehmbar waren. Kleinere Differenzen im Gehalt der Lösungen als 1 mg waren durch bloßen Vergleich ohne Kolorimeter nur bei ganz schwachen Lösungen — etwa bis zu 2 mg Citralgehalt — zu erkennen.

Bei Citronenölen läßt sich nach Schimmel & Co. auf diese Weise der Citralgehalt überhaupt nicht sicher feststellen, weil hier die Lösung infolge der im Citronenöl enthaltenen wachsartigen Bestandteile leicht verschleiert ist, wodurch es unmöglich wird, den Ton der Rotfärbung mit voller Schärfe zu erkennen. Das bringt aber erhebliche Fehler mit sich. Die durch den Farbenvergleich gefundene Citralmenge ist mit 1250 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt des Öls an Citral auszudrücken. Ist man nun im Zweifel darüber, ob der Farbenton einen Citralgehalt von 3 mg oder von 4 mg (feinere Unterschiede lassen sich bei Citronenöl überhaupt nicht machen) anzeigt, so berechnen sich daraus für das Öl Prozentgehalte an Citral von $0{,}003 \cdot 1250 = 3{,}75$ oder $0{,}004 \cdot 1250 = 5{,}0$, also Resultate, die um 1,25 % differieren.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 124.

Das dürfte bei dem geringen Citralgehalt der Citronenöle aber doch zu viel sein, um die Methode, die für die Citralbestimmung von Citronenextrakten gewiß ganz brauchbar ist, auch für Citronenöle empfehlen zu können, eine Ansicht, die übrigens auch Chace in seiner Arbeit ausgesprochen hat.

10. Methode von R. S. Hiltner[1]). Zur Bestimmung von Citral in Citronenextrakten und Citronenölen empfiehlt Hiltner ebenfalls eine kolorimetrische Methode, die darauf beruht, daß eine verdünnte alkoholische Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur auf Zusatz von Citral eine gelbe Färbung annimmt, deren Intensität mit steigendem Citralgehalt zunimmt. Man benutzt hierzu eine am besten jedesmal frisch zu bereitende 1 %ige Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat in 50 %igem Alkohol, die vollkommen farblos und klar sein muß, was man nötigenfalls durch Behandeln mit Tierkohle und Filtrieren erreicht. Durch vergleichende Versuche mit einer Lösung von bekanntem Citralgehalt (0,25 g Citral zu 250 ccm in 50 %igem Alkohol gelöst) wird die Menge des Citrals in dem zu untersuchenden Extrakt oder Öl ermittelt.

Zur Bestimmung werden 1,5 bis 2 g Citronenöl mit 90 bis 95 %igem Alkohol auf 50 ccm verdünnt; von dieser Lösung bringt man 2 ccm in das Kolorimetergefäß, setzt 10 ccm Phenylendiaminlösung hinzu und füllt sodann bis zu einem bestimmten Volumen auf. Mit der oben angegebenen Standardlösung stellt man gleichzeitig in ganz analoger Weise Vergleichsproben an, bis derselbe Farbenton erreicht ist, wie bei der zu prüfenden Lösung. Aus der Menge der hierzu erforderlichen Standardlösung läßt sich dann der Citralgehalt des Citronenöls berechnen.

Stellt man die Versuche, der Vorschrift entsprechend, bei Zimmertemperatur an, so wird die Reaktion weder durch den etwa im Alkohol vorhandenen Acetaldehyd, noch durch die übrigen Bestandteile des Citronenöls beeinflußt. Bei durch Oxydation veränderten Citronenölen ist das Verfahren aber unbrauchbar, da hier je nach dem Grade der Oxydation eine gelblichgrüne bis grünlichblaue Färbung auftritt.

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 1 (1909), 798; Chem. Zentralbl. **1910**, I. 1899.

11. Methode von C. Kleber[1]. Noch vor ihrer Veröffentlichung war diese Methode schon längere Zeit von Schimmel & Co.[2] benutzt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Hierbei hat sich herausgestellt, daß sie allen übrigen, bisher vorgeschlagenen Prüfungsweisen bedeutend überlegen ist, nicht nur weil sie die sichersten Resultate gibt, sondern auch weil sie verhältnismäßig leicht zu handhaben ist. Ihr liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenylhydrazin bei Benutzung von Äthylorange als Indikator mit Mineralsäuren scharf titrieren läßt und daß es mit Aldehyden und Ketonen Hydrazone bildet, die auf Äthylorange neutral reagieren. Da sich die Phenylhydrazinlösung sehr schnell zersetzt, so wird sie am besten stets frisch bereitet; jedenfalls sollte keine Lösung zur Verwendung kommen, die über einen Tag alt ist. Das Phenylhydrazin wird, wenn notwendig, vorher im Vakuum destilliert.

Nach der von Schimmel & Co. etwas abgeänderten Vorschrift werden etwa 2 g Öl mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche von ca. 50 ccm Inhalt der Ruhe überlassen. Sodann werden 20 ccm 1/10 Normal-Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol wird kräftig durchgeschüttelt, die Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und die nach kurzer Zeit der Ruhe sich gut abscheidende, 30 ccm betragende saure Schicht durch ein kleines Filter filtriert.

20 ccm dieses Filtrats werden nach Zusatz von 10 Tropfen Äthylorangelösung (1:2000) mit 1/10 Normal-Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen ccm 1/10 Normal-Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von a und im letzteren von b ccm 1/10 Normal-Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge (s Gramm) enthaltene Menge Citral äquivalent a—b ccm 1/10 Normal-Kalilauge. Da nun 1 ccm 1/10 Normal-

[1] Americ. Perfumer 6 (1912), 284.

[2] Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 64.

Kalilauge 0,0152 g Citral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Citral aus folgender Formel:

$$\frac{(a-b)\cdot 1{,}52}{s}$$

Das Ausschütteln mit Benzol hat den Zweck, die auf Zusatz der Salzsäure trübe gewordene Lösung wieder zu klären. Es läßt sich dann beim Titrieren der Farbenumschlag besser erkennen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die nach dieser Methode bei Mischungen von bekanntem Citralgehalt gefunden wurden, und die die Brauchbarkeit der Methode deutlich erkennen lassen:

	Gehalt der Lösung			
	2 %	4 %	6 %	7,3 %
Gefunden	2,4 %	4,1 %	6,2 %	6,9 %
	2,0 %	4,0 %	5,9 %	7,0 %
	—	3,9 %	6,0 %	7,1 %

Vergleicht man die nach den einzelnen Methoden für Citral gefundenen Werte, so findet man ziemlich große Abweichungen, sodaß es notwendig ist, bei Analysen jedesmal das angewandte Verfahren anzugeben. Es geben als Citralgehalt von reinen (oder für rein angesehenen) Citronenölen an: Soldaini und Bertè[1]): 6,5 ccm in 100 ccm Öl; Parry[2]): 5 bis 6 %; Parry[3]): 3 %; Sadtler[4]): 5,26 %; Bertè[5]): 6,85 bis 7,4 %; Romeo[6]): 3,64 bis 4,48 %; Rother[7]): 5,25 bis 5,9 %; Bruylants[8]): 2,86 bis 6,47 %; A. H. Bennett[9]): 4,3 bis 5,2 %; Chace[10]): 4,1 bis 7,0 %.

[1]) Boll. Chim. Farm. **38** (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 22.

[2]) Chemist and Druggist **56** (1900), 376.

[3]) *Ibidem* **63** (1903), 820.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **76** (1904), 84.

[5]) Chem. Ztg. **29** (1905), 805; Chemist and Druggist **66** (1905), 682.

[6]) Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905; Bericht Oktober **1905**, 26.

[7]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öle. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

[8]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), Nr. 3, **1907**, 217. — Annal. de Pharm. **13** (1907), 321.

[9]) Analyst **34** (1909), 14; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 112.

[10]) Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906), 1472.

Der Citralgehalt reiner Citronenöle beträgt nach der Kleberschen Methode, die auch mehrere amerikanische Chemiker[1]) für die zuverlässigste halten, 3,5 bis 5 %, meist um 4 % herum[2]). Die in verschiedenen Citronenölen enthaltene Menge Citral schwankt demnach um mehr als 20 %. Man kann also aus dem Citralgehalt nur dann auf eine Verfälschung schließen, wenn diese recht beträchtlich ist. Denn ein Öl, das ursprünglich 5 % Citral enthält, würde einen Zusatz mit 20 % eines nicht aldehydischen Mittels vertragen, ohne daß es durch die Citralbestimmung entdeckt würde. Immerhin ist die Citralbestimmung zur Begutachtung eines Citronenöls unerläßlich.

DIE DESTILLATIONSPROBE. Sie dient hauptsächlich zum Nachweis von Terpentinöl. Es können Citronenöle ein normales Drehungsvermögen aufweisen und trotzdem mit Terpentinöl verfälscht sein, wenn nämlich zum Ausgleich der verminderten Drehung Pomeranzenöl zugesetzt wurde. Dies wird durch Prüfung einzelner Fraktionen des Öls im Polarisationsapparat entdeckt. Bei reinen Ölen ist nämlich der Drehungswinkel der bei der Destillation zuerst übergegangenen 10 % um höchstens 5 bis 6° kleiner, als der des ursprünglichen Öls[3]). Bei terpentinölhaltigen Ölen ist die Differenz viel größer. Zur Destillation verwendet man ein sogenanntes Ladenburgsches Fraktionskölbchen mit drei Kugeln (Abbildung Bd. I, S. 585) und destilliert von 50 ccm des zu untersuchenden Öls genau 5 ccm langsam ab. Anfangs gehen einige Wassertropfen über, die das Destillat trüben und durch Schütteln mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat entfernt werden. Nach dem Filtrieren wird das Destillat in einem 50 mm langen Rohr im Polarisationsapparat unter genauer Berücksichtigung der Temperatur untersucht. Das Resultat wird nach der in der Anmerkung 1 auf Seite 18 angegebenen Weise auf 20° umgerechnet und von der ebenfalls auf 20° bezogenen Drehung des ursprünglichen Öls abgezogen[4]).

In manchen Fällen, besonders wenn man nur wenig Öl zur Verfügung hat, ist die Modifikation von Soldaini und

[1]) E. M. Chace U. S. Dep. of Agricult., Bureau of Chemistry, Bull. No. 137 (20. Juli 1911), S. 64.

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 54.

[3]) Chace beobachtete einmal sogar bis 6,17°.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 30.

Bertè[1]) vorzuziehen. Diese besteht darin, daß man von 25 ccm Öl die Hälfte abdestilliert. Die Drehung der bei der Destillation von reinem Öl übergegangenen 50 % ist höher als die des ursprünglichen Öls und höher als die des Rückstandes. Bei Terpentinölverfälschung wird die erste Hälfte stets niedriger drehen.

Jedenfalls leistet das so abgeänderte Verfahren nicht mehr als die ursprüngliche Schimmelsche Probe, bei der man übrigens auch im Notfall mit 25 ccm Öl auskommen kann. Beim Nachweis des Zusatzes von Citronenölterpenen versagen beide[2]). Auch der Vorschlag von H. E. Burgess[3]), die Destillation bei vermindertem Druck vorzunehmen, bietet keine besonderen Vorteile.

PINENNACHWEIS NACH CHACE. Von der Erwägung ausgehend, daß im reinen Citronenöl höchstens Spuren Pinen enthalten sind, hat E. M. Chace[4]) ein Verfahren veröffentlicht, durch das selbst kleine Mengen zugesetzten Terpentinöls nachweisbar sein sollen. Es beruht auf der Beobachtung, daß die Nitrosochloride des Pinens und Limonens in verschiedenen, unter dem Mikroskop leicht zu unterscheidenden Kristallformen kristallisieren. Während sich das Pinenderivat in Blättchen ausscheidet, kristallisiert das Limonennitrosochlorid in nadelförmigen Kristallen. Chace verfährt folgendermaßen:

Er destilliert von 50 ccm Öl aus einem Ladenburgkölbchen 5 ccm ab und stellt hieraus unter Anwendung von Äthylnitrit nach der Wallachschen Vorschrift das Nitrosochlorid dar. Die Mischung bleibt zunächst 15 Minuten im Kältegemisch, die ausgeschiedenen Kristalle werden dann abgesogen, mit 50 ccm 95 %igen Alkohols ausgewaschen, die Mutterlauge nochmals 15 bis 20 Minuten in das Kältegemisch gestellt und die nun noch gebildeten Kristalle mit den zuerst erhaltenen vereinigt. Man wäscht gut mit Alkohol, löst nach dem Trocknen in möglichst wenig Chloroform und fügt dann soviel heißen Methyl-

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II. (1897), 25.

[2]) Vgl. auch Bertè, Boll. Chim. Farm. Mai 1904, Heft 10; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 24. — Chemist and Druggist 66 (1905), 713.

[3]) Chemist and Druggist 75 (1909), 946.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 1475; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 53. — The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry, Circular No. 46. 30. Oktober 1909.

alkohol hinzu, daß beim Abkühlen Kristallisation eintritt. Schließlich setzt man noch etwas mehr Methylalkohol zu und filtriert die Kristalle dann ab. Zur Prüfung unter dem Mikroskop werden sie am besten in Olivenöl eingebettet. Auf diese Weise konnte Chace noch einen Zusatz von 2 % Terpentinöl entdecken, während sich bei Verwendung eines dreikugeligen Glinskyschen Fraktionieraufsatzes sogar noch 0,5 % Terpentinöl nachweisen ließen. Zusätze von 10 bis 15 % wurden schon erkannt, wenn die Darstellung des Nitrosochlorids mit dem ursprünglichen Öl vorgenommen wurde.

Gegen die Brauchbarkeit und die Berechtigung des Verfahrens haben sich J. C. Umney[1]), sowie Parry[2]) gewandt. Wiley[3]) stellt zur Rechtfertigung dieser Untersuchungsmethode fest, daß seit ihrer Einführung beim Bureau of Chemistry of the U. S. Department of Agriculture kein einziges Öl mehr importiert worden sei, das man hätte beanstanden müssen.

Jedenfalls ist es notwendig, sich bei der Untersuchung streng an die gegebene Vorschrift zu halten. Bei Feststellung kleiner Mengen von Pinennitrosochlorid wird man das Öl passieren lassen müssen und es erst bei Gegenwart größerer Mengen beanstanden.

BESTIMMUNG DER MENGE DER IN VERDÜNNTEM ALKOHOL LÖSLICHEN BESTANDTEILE NACH PATANÈ. Das Citronenöl besteht bekanntlich zum größten Teil aus Terpenen und Sesquiterpenen, Körpern, die für den Geruch des Öls von geringer Bedeutung sind. Während nun diese Verbindungen so gut wie unlöslich in 80 %igem Alkohol sind, lösen sich die geruchlich wertvollen Bestandteile des Öls leicht darin. G. Patanè[4]) hält deswegen die Bestimmung der Löslichkeit für ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Wertes von Citronenölen und hat hierauf ein Untersuchungsverfahren gegründet. Er wendet zwei verschiedene Methoden an. Die eine besteht darin, daß man bei genau 20° gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke in

[1]) Brit. and Colon. Druggist 1909, 447; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 56.

[2]) Chemist and Druggist 75 (1909), 875. — Americ. Perfumer 4 (1910), 214.

[3]) Chemist and Druggist 75 (1909), 913. — Americ. Perfumer 4 (1910), 226.

[4]) Per un più razionale apprezzamento delle essenze di limone. Acireale 1912.

einem 10 ccm fassenden, in 0,1 ccm eingeteilten Zylinder durchschüttelt. Nachdem die Mischung vollständig zur Ruhe gekommen ist, liest man ab, um wieviel Teilstriche die Alkoholschicht zugenommen hat. Nach der andern Methode werden im Probierglase gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke gemischt und bis zur völligen Lösung erwärmt. Sodann läßt man die Mischung unter fortwährendem Rühren mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer erkalten, bis sich Trübung zeigt. In diesem Augenblick wird die Temperatur abgelesen. Temperaturunterschiede von $^1/_{10}$ Grad verursachen schon Trübung. Alle Öle gleicher Trübungstemperatur zeigen bei der ersten Probe das gleiche Löslichkeitsverhältnis, sodaß sich eine vergleichende Skala zwischen Trübungstemperatur und Löslichkeit herstellen läßt. Meistens kann man sich darauf beschränken, nur die zweite Probe zu machen, die schnell ausführbar und trotzdem sehr genau sein soll.

Durch Zusatz von 10 % Terpenen erhöht sich die Trübungstemperatur um mehr als einen Grad, bei 20 % um ungefähr zwei Grade und so fort, aber mit dem Unterschied, daß die Temperaturintervalle mit steigendem Terpengehalt immer kleiner werden. Außerdem soll das Verhältnis zwischen dem Citralgehalt und der Löslichkeit weitere Schlüsse auf die Beschaffenheit des Öls zulassen.

Der dazu verwendete Alkohol muß sehr genau eingestellt sein, da sich die Trübungstemperatur schon bei einem Unterschied von einem Zehntel in der Gradstärke des angewandten Alkohols ändert. Für die zweite Probe wäre es nach Patanè zweckmäßig, Methylalkohol statt Äthylalkohol zu verwenden, denn in jenem ist das Öl weniger löslich, sodaß die Trübungstemperatur über der atmosphärischen Zimmertemperatur liegt und es nicht nötig ist, künstlich zu kühlen, wie man es bei Äthylalkohol von 93 bis 94 % Stärke tun müßte.

Die gleichen Proben lassen sich vorteilhaft auch auf Pomeranzen- und Mandarinenöle anwenden, die weit weniger löslich sind als Citronenöl.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit muß man berücksichtigen, daß sich die Öle verschiedener Herkunft verschieden verhalten, da die Beschaffenheit des Bodens die Zusammensetzung der Öle beeinflußt.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Methode sind noch eingehende Versuche notwendig.

VISKOSITÄTSBESTIMMUNG. Nach Versuchen von E. Dowzard[1]) soll die Bestimmung des Viskositätsgrades ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit bez. Qualität ätherischer Öle darstellen, und da es wünschenswert ist, gerade beim Citronenöl die Anhaltspunkte zur Bestimmung seines Wertes zu vermehren, wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) eine Reihe von Viskositätsbestimmungen ausgeführt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Der bei diesen Versuchen verwendete Apparat war derselbe, den Dowzard gebrauchte, nämlich das Viskosimeter von Reischauer; die zu Grunde gelegte Einheit ist die Ausflußzeit von 25 ccm Wasser bei 20°, welche gleich 100 gesetzt wird. Die Viskositätszahl der geprüften Citronenöle berechnet sich nach der Formel

$$V = \frac{O}{W} \times 100.$$

Hierbei ist O = Ausflußzeit für 25 ccm Öl bei 20° in Sekunden,
W = „ „ 25 „ Wasser bei 20° in Sekunden.

Die Versuche von Schimmel & Co. haben für Citronenöl, besonders was den Nachweis von Citrenzusatz anbelangt, zu keinem ermutigenden Ergebnis geführt, denn die Zahlen für Citren und Citronenöl liegen viel zu nahe beieinander, als daß man eine Verfälschung dieses mit jenem erkennen könnte. Erschwerend für die Aufstellung von Normalien wirkt noch der Umstand, daß die mit verschiedenen Reischauerschen Instrumenten erhaltenen Zahlen nicht mit einander übereinstimmen, also nicht vergleichbar sind. Während Dowzard für reines Citronenöl die Viskositätszahl 139,6 fand, lagen die von Schimmel & Co. hierfür ermittelten Zahlen zwischen 109,8 und 122,9. Für Citren stellte Dowzard 105,8 fest, Schimmel & Co. hingegen 103,2.

Der Grund für diese großen Differenzen liegt darin, daß die Ausflußöffnungen von Viskosimetern dieser Konstruktion verschieden sind, und es wäre möglich, daß man bessere Erfolge erzielte bei Verwendung genauerer Instrumente, bei denen dieser Fehler vermieden wird. E. Quercigh und D. Moreschini[3])

[1]) Chemist and Druggist 57 (1900), 168.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26.

[3]) Rendiconti della Società chimica ital. fasc. XIII. (1913); Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 122.

halten das Viskosimeter von O. Scarpa zur Bestimmung der Viskosität von ätherischen Ölen für geeignet. Dies Instrument hat auch den Vorteil, daß man mit kleinen Flüssigkeitsmengen (1 bis 5 ccm) hinreichend genaue Ergebnisse erzielt.

Die Ergebnisse der Schimmelschen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft des Öls:	$d_{15°}$	$\alpha_{D20°}$	Viskosität bei 20° (Wasser = 100)
Messina I	0,8576	+61° 10′	120,0
„ Handpressung . .	0,8572	+60° 18′	109,8
„ „ . .	0,8594	+61° 57′	114,6
„ Maschinenpressung	0,8574	+61° 4′	122,9
„ Handpressung . .	0,8565	+61° 27′	111,3
„ „ . .	0,8568	+61° 32′	112,0
„ „ . .	0,8583	+62° 10′	111,3
Palermo I	0,8592	+60° 20′	117,0
„ II	0,8591	+59° 12′	121,0
Messina II	0,8568	+61° 28′	113,6
Citren aus Citronenöl			
von Palermo	0,8533	+65° 6′	103,2
„ Messina	0,8514	+66° 35′	102,1
d-Limonen, roh	0,8528	+101° 35′	100,9
Limonen, rein	0,8470	+117° 40′	100,2
Citral, frisch	0,8932	±0°	201,4
„ alt	0,8967	±0°	207,8

BESTIMMUNG DES KOHLENWASSERSTOFFGEHALTS KONZENTRIERTER CITRONENÖLE NACH E. BÖCKER[1]). Das Verfahren besteht darin, daß man dem Öl zunächst mittels Natriumsulfit das Citral entzieht und dann die übrigen Aromastoffe durch Auswaschen mit Alkohol herausnimmt, dessen Stärke so gewählt ist, daß die Kohlenwasserstoffe bei Einhaltung gewisser Kautelen fast gänzlich ungelöst bleiben. Böcker verfährt folgendermaßen:

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 89 (1914), 199.

Nach der Sulfitmethode (s. Bd. I, S. 604) wird zunächst unter Anwendung von 10 ccm Öl der Citralgehalt ermittelt. Beträgt die Menge des nicht in Reaktion getretenen Öls weniger als 6 ccm, so wird die Bestimmung mit 5 oder auch 10 ccm Öl wiederholt. Das unangegriffene Öl beider Bestimmungen wird vereinigt und 5 ccm dieses citralfreien Öls in einen 600 bis 700 ccm fassenden Scheidetrichter gebracht, in den man unmittelbar vorher 500 ccm auf 0 bis — 2° abgekühlten Spiritus von genau 51 Volumprozenten eingefüllt hat. Der Scheidetrichter wird mit einem Korkstopfen verschlossen und der Inhalt mehrmals durchgeschüttelt, wobei die Aromastoffe des Öls von dem Alkohol aufgenommen werden, während die Kohlenwasserstoffe beinahe quantitativ zurückbleiben. Hierauf bringt man den Scheidetrichter mit dem Stopfen nach unten in ein Kältebad von 0° und läßt ihn darin etwa 8 bis 10 Stunden. Nach dieser Zeit wird er wieder aus dem Kältegemisch herausgenommen, vorsichtig in die richtige Lage gebracht und in ein Stativ gehängt. Wenn sich die alkoholische Lösung soweit geklärt hat, daß nur noch ein leichter Schleier bemerkbar ist, was unter Umständen bis zu 2 Tagen dauern kann, so läßt man sie bis auf etwa 10 ccm ab und spült dann die an der Trichterwand etwa noch haftenden Öltröpfchen mit eiskaltem 50 %igem (soll wohl heißen 51 %igem?) Alkohol herunter, um auf diese Weise alles ungelöst gebliebene Öl beisammen zu haben. Man wartet wieder völlige Klärung ab, bringt dann das von den letzten Anteilen der alkoholischen Lösung nach Möglichkeit befreite Öl in einen mit Zehntelkubikzentimeter-Einteilung versehenen Meßzylinder und spült mit etwas eiskaltem 51 %igem Alkohol nach. Zweckmäßig ist es, für die Bestimmung einen Scheidetrichter zu benutzen, dessen unterer Teil in ein enges graduiertes Rohr übergeht. Sobald sich das Öl vollkommen geklärt hat (bei hartnäckigem Schaum werden einige Tropfen verdünnte Essigsäure zugesetzt), wird das Volumen abgelesen, das man dann auf das ursprüngliche Öl umrechnet und in Prozenten zum Ausdruck bringt.

Stehen größere Materialmengen zur Verfügung, so kann man das Verfahren dadurch vervollständigen, daß man außer der Menge auch Art und Eigenschaften der abgesonderten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Böcker gibt hierfür folgende Vorschrift: 100 bis 200 ccm Öl werden im Vakuum der fraktionierten

Destillation unterworfen. Man destilliert nur so lange, als die einzelnen, etwa je 10 ccm betragenden Fraktionen noch Rechtsdrehung aufweisen und vereinigt sie als „terpenhaltigen Anteil" des Öls, während der Rest den „sesquiterpenhaltigen Anteil" bildet. Jeder dieser Anteile wird nun mit Natriumsulfit von Citral befreit und in beiden Fällen das Zurückbleibende mit der 100fachen Menge eiskalten 51 %igen Alkohols in der oben beschriebenen Weise behandelt, wobei an die Stelle des Scheidetrichters eine größere Glasflasche treten kann. Die Trennung der alkoholischen Lösung von dem ungelöst Gebliebenen geschieht dann mittels Hebers. Die abgeschiedenen Öle werden der Menge nach bestimmt und daraus einerseits der Gehalt des ursprünglichen Öls an Terpenen, anderseits der an Sesquiterpenen berechnet. Zur weiteren Identifizierung bestimmt man die Drehung und stellt die charakteristischen Derivate dar. Die Terpene, deren Hauptbestandteil d-Limonen ist, sind durch starke Rechtsdrehung ausgezeichnet und liefern in guter Ausbeute Limonentetrabromid, während die im wesentlichen aus Bisabolen bestehenden Sesquiterpene links drehen und durch das Bisabolentrichlorhydrat näher charakterisiert werden können.

Böcker hat das Verfahren an einer ganzen Reihe von Versuchsmischungen mit gutem Erfolg erprobt. Bei einem terpenfreien Citronenöl eigner Fabrikation ermittelte er 51,5 % Citral und 21 % Kohlenwasserstoffe, bei einem ebensolchen terpen- und sesquiterpenfreien Präparat 62 % Citral und nicht meßbare Spuren von Kohlenwasserstoffen. Beim terpenfreien Citronenöl hält er einen Kohlenwasserstoffgehalt von 25 bis 30 % für normal.

Durch Gegenüberstellung des Citral- und des Kohlenwasserstoffgehalts soll man Aufschluß darüber bekommen, ob ein konzentriertes Citronenöl rein oder mit Lemongrasölcitral verfälscht ist. Versuche an zwei mit je 20 % Citral versetzten Ölen zeigten zwar, daß man auf diese Weise die Verfälschung nicht in ihrem tatsächlichen Umfang, sondern nur etwa zur Hälfte erkennt, jedenfalls aber findet man so das Mindestmaß der Verfälschung.

Für die Beurteilung geht Böcker[1]) von der Beobachtung aus, daß ein völlig von Kohlenwasserstoffen befreites Citronenöl

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **90** (1914), 393.

allerhöchstens 66 % Citral enthält. Dadurch kommt er zur Aufstellung folgender Tabelle:

Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.	Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.
0 % . . .	66 %	30 % . . .	46,2 %
5 „ . . .	62,7 „	35 „ . . .	42,9 „
10 „ . . .	59,4 „	40 „ . . .	39,6 „
15 „ . . .	56,1 „	45 „ . . .	36,3 „
20 „ . . .	52,8 „	50 „ . . .	33 „
25 „ . . .	49,5 „		

Diese Tabelle läßt sich noch beliebig vervollständigen, es kommt auf je 1 % Kohlenwasserstoffmehrgehalt 0,66 % Citralmindergehalt. Handelt es sich nun um die Begutachtung eines konzentrierten Citronenöls, so sieht man in der obigen Tabelle nach, ob der ermittelte Kohlenwasserstoffgehalt mit dem Citralgehalt im Einklang steht. Enthält das Öl mehr Citral als nach der Tabelle zulässig ist, so soll das ein Beweis sein für eine Verfälschung mit Fremdcitral. Die von letzterem mindestens zugesetzte Menge erfährt man dadurch, daß man unter Zugrundelegung des der gefundenen Kohlenwasserstoffmenge entsprechenden Höchstcitralgehalts (Tabelle) berechnet, wieviel Citronenölcitral in dem betreffenden Öl höchstenfalls vorhanden sein kann, welche Zahl dann von dem nach der Sulfitmethode ermittelten Citralgehalt abgezogen wird. Die Differenz gibt das Mindestmaß der Fälschung an.

An der Hand eines der von Böcker angeführten Beispiele läßt sich die Art der Berechnung etwas besser erklären. Hat man bei einem Öl 15 % Kohlenwasserstoffe und 61 % Citral festgestellt, so ergibt sich aus der Tabelle, daß diese Werte nicht miteinander korrespondieren, denn bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 15 % darf die Citralmenge nach Böcker 56 % nicht übersteigen. Das Öl muß demnach einen Zusatz von Fremdcitral erfahren haben. Da das Normalöl mit 56 % Citral 100 — 56 = 44 % Nichtcitral enthalten würde, das untersuchte Öl aber nur 100 — 61 = 39 % Nichtcitral enthält, so ergibt sich die letzterem normalerweise entsprechende Citralmenge aus folgender Gleichung: 44 : 56 = 39 : x; x = 49,63. Diese Zahl gibt den bei einer Nichtcitralmenge von 39 % allerhöchstens möglichen

Prozentgehalt an wirklichem Citronenölcitral an. Da 61 % gefunden worden sind, so liegt eine Verfälschung mit wenigstens 61 — 49,63 = 11,37 % Fremdcitral vor.

Ob dieser Art der Bewertung eine allgemeine Gültigkeit für die nach den verschiedenen Fabrikationsmethoden hergestellten konzentrierten Öle zukommt, das müßte wohl erst durch besondere Versuche festgestellt werden. Es ist zu berücksichtigen, daß dem Ausgangsöl je nach dem Verfahren auch andere Bestandteile als nur die Kohlenwasserstoffe entzogen sein können und daß hierdurch das Citral angereichert wird. Ein hoher Citralgehalt braucht daher nicht unbedingt die Folge einer Verfälschung zu sein.

VERFÄLSCHUNGSMITTEL. Als man vor 25 Jahren die Konstanten des reinen Citronenöls noch nicht kannte und der Polarisationsapparat bei dessen Beurteilung noch keine Rolle spielte, war, wie aus den Laboratoriumsbüchern von Schimmel & Co. hervorgeht, französisches oder amerikanisches Terpentinöl[1]) das allgemein übliche Verfälschungsmittel. Als dann durch das Vorgehen derselben Firma der Terpentinölzusatz durch das Polarimeter leicht zu erkennen war, nahmen die Fälscher ihre Zuflucht zu richtig drehenden Gemischen von Terpentinöl mit Carven, Pomeranzenölterpenen oder destilliertem Citronenöl. Als später die Fabrikation des terpenfreien Citronenöls allgemein aufkam, bildete das dabei abfallende Citren das beliebteste und gefährlichste Zusatzmittel, dessen Nachweis, ebenso wie der des Citrals aus Lemongrasöl, die allergrößten Schwierigkeiten bereitet. Von leicht nachweisbaren Verfälschungen sind beobachtet worden: Cedernholzöl, Stearin[2]), Mineralöl[3]), Spiritus[3]), Ricinusöl[4]) und endlich Gemische von Spiritus mit Glycerinacetat[5]).

418. Citronen-Petitgrainöl.

Unter der Bezeichnung „Petitgrain citronnier“ wird ein Öl verstanden, das hin und wieder aus den Zweigen, Blättern und

[1]) In neuerer Zeit wird das stark rechtsdrehende griechische Öl für diesen Zweck bevorzugt. E. J. Parry, Perfum. Record 2 (1911), 209.

[2]) G. Boswigi, Chemist and Druggist 55 (1899), 710.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 41.

[4]) Parry, Chemist and Druggist 74 (1909), 121.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 54.

unreifen Früchten des Citronenbaumes gewonnen wird[1]). Sein Geruch ist dem des Petitgrainöls ähnlich, doch läßt der citronenartige Nebengeruch den Ursprung des Öls erraten. $d_{15°}$ 0,868 bis 0,894; α_D +14 bis +35°; V. Z. 14 bis 46; Aldehydgehalt 20 bis 30 %. Bestandteile des Öls sind: Camphen (?)[2]), Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°)[2]), Linalool (?)[2]), Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°)[3])[2]) und Geraniol (Oxydation zu Citral)[2]). Die Alkohole sind sowohl frei, wie auch als Ester zugegen.

419. Süßes Pomeranzenschalenöl. — Süßes Orangenschalenöl. — Apfelsinenschalenöl.

Oleum Aurantii dulcis. — Essence d'Orange Portugal. — Oil of Sweet Orange.

Herkunft und Gewinnung. Die Stammpflanze des süßen Orangen- oder Apfelsinenbaums ist *Citrus Aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso), subspec. *sinensis* (Gall.) (*C. Aurantium* var. *dulce* L. zum Teil *C. Aurantium* Risso). Die Ölgewinnung geschieht wie bei der Citrone durch Pressung, und zwar hauptsächlich in Sizilien und Kalabrien. In neurer Zeit sind auch von Westindien gelegentlich Muster von gepreßten Ölen nach Europa gekommen. Wie bei den Citronen hat man auch bei den Apfelsinen begonnen, in Kalifornien das Öl durch Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel herzustellen und als „Oleoresin" (vgl. unter Citronenöl, S. 14). in den Handel zu bringen.

Eigenschaften. Pomeranzenschalenöl ist eine gelbe bis gelbbraune Flüssigkeit von charakteristischem Apfelsinengeruch und mildem, aromatischem, nicht bitterem Geschmack. $d_{15°}$ 0,848 bis 0,853; $\alpha_{D20°}$[4]) +95° 30′ bis +98°; $\alpha_{D20°}$ der ersten 10 % des

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 59; April 1902, 81. — A. Hesse, Chem. Zeitschr. 2 (1903), 465. — J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1904, 39. — E. J. Parry, Perfum. Record 4 (1913), 280.

[2]) G. Litterer, Bull. Soc. chim. 33 (1905), 1081.

[3]) Schimmel & Co., *loc. cit.*

[4]) Da sich der Drehungswinkel des Pomeranzenschalenöls, ebenso wie der des Citronenöls, bei Temperaturschwankungen sehr stark ändert und mit steigender Wärme abnimmt, so ist es, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei der Bestimmung genau den Temperaturgrad festzustellen und

beim Fraktionieren erhaltenen Destillats (vgl. unter Citronenöl S. 46). nicht oder nur wenig niedriger als α_D des ursprünglichen Öls; $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,475. Decylaldehydgehalt, durch zweistündige Einwirkung von Phenylhydrazin[1]) ermittelt, 1,3 bis 2,7 %. Wegen seines Gehalts an wachsartigen, nicht flüchtigen Substanzen unbekannter Zusammensetzung, die sich bei längerem Stehen teilweise ausscheiden, ist das Öl in 90 %igem Alkohol meist nicht klar (in 7 bis 8 Vol.) löslich. Es beginnt bei 175° zu sieden; bis 180° destillieren $^9/_{10}$ über.

Der Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl, S. 72) beträgt 1,5 bis 4,2 %. S. Z. dieses Rückstandes 11 bis 28, E. Z. 118 bis 157.

Rektifiziertes Öl ist farblos; sein spezifisches Gewicht ist etwas niedriger, die Drehung um ein Geringes höher als bei dem ursprünglichen Öl. Das rektifizierte Pomeranzenöl ist sehr wenig haltbar, es verdirbt schnell und nimmt dabei einen faden und kratzigen Geruch an.

Mehrere Öle von Jamaica[2]) zeigten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8481 bis 0,8491, $\alpha_{D20°}$ + 97° 43′ bis + 98° 2′, α_D der ersten 10 % + 96° 32′ bis + 97° 30′, $n_{D20°}$ 1,46984 (1 Bestimmung), Decylaldehyd 2,3 bis 3,8 %, Abdampfrückstand 1,4 bis 2,0 %.

Ein von Dominica[2]) stammendes Öl hatte: $d_{15°}$ 0,8486, $\alpha_{D20°}$ + 98° 21′, α_D der ersten 10 % + 97° 40′, Abdampfrückstand 1,6 %, mit V. Z. 171,5.

Bei drei Mustern von Oleoresin Orange wurde gefunden: $d_{15°}$ 0,8535 bis 0,8723, $\alpha_{D20°}$ etwa + 75 bis + 89° (wegen der dunkelbraunen Farbe des Präparats nur ungefähr bestimmbar), α_D der ersten 10 % + 90° 54′ bis + 96° 26′, Abdampfrückstand 11 bis 14,7 %, S. Z. des Rückstandes 13,5, E. Z. 107,0 bis 112,0.

---

das Resultat auf 20° umzurechnen. Da die Differenz im Drehungswinkel für einen Grad Temperaturunterschied zwischen + 10 und + 20° 14,5 Minuten, zwischen + 20 und + 30° 13,2 Minuten beträgt, so muß man zur Umrechnung auf 20°, wenn bei einer unter 20° liegenden Temperatur polarisiert wurde, für jeden Temperaturgrad 14,5 Minuten von dem gefundenen Werte abziehen. Wurde die Bestimmung bei einer über 20° liegenden Temperatur ausgeführt, so sind der gefundenen Zahl 13,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

[1]) Vgl. S. 60.

[2]) Untersucht im Laboratorium von Schimmel & Co.

Eigenschaften von Pomeranzenölterpenen. $d_{15°}$ 0,847 bis 0,854; $\alpha_D + 95° 50'$ bis $+ 100° 18'$; $n_{D20°}$ um 1,473; löslich in 8 bis 9,5 Vol. 90%igen Alkohols, zum Teil mit Trübung.

Zusammensetzung. Pomeranzenöl besteht, wie Wallach[1]) nachgewiesen hat, zu mindestens 90% aus d-Limonen (Dichlorhydrat, Smp. 50°[2]); Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°[1])), weshalb es sich, besonders da andre Kohlenwasserstoffe vollständig fehlen, zur Reindarstellung dieses Terpens gut eignet. Die Abwesenheit von Pinen ist für den Nachweis von Verfälschungen mit Terpentinöl von Wichtigkeit.

Unsre Kenntnis der sauerstoffhaltigen Bestandteile verdanken wir hauptsächlich einer Untersuchung von K. Stephan[3]), dem hierzu 42 kg Öl zur Verfügung standen, woraus er durch Fraktionieren 530 g terpenfreie Anteile gewann. Mit Hilfe von Bisulfit isolierte er aus diesen ein Öl, das bei 93 bis 94° (12 mm) vollkommen einheitlich siedete, und das durch Elementaranalyse, Oxydation zu n-Caprinsäure sowie die bei 237° schmelzende Naphthocinchoninsäure als n-Decylaldehyd erkannt wurde. Andre Aldehyde waren nicht zugegen. Zwar hat F. W. Semmler[4]) i. J. 1891 Citral im Pomeranzenöl nachgewiesen, das von ihm untersuchte Öl ist aber sicher mit Citronenöl verfälscht gewesen, eine Annahme, die wohl berechtigt ist, da die Untersuchung aus einer Zeit stammt, in der man noch nicht imstande war, Pomeranzenöl auf seine Reinheit zu prüfen. Ebensowenig dürfte Citronellal ein Bestandteil des unverfälschten Öls sein, das H. Flatau und J. Labbé[5]) in dem Öl gefunden haben wollen, aber ohne analytische Belege für ihre Ansicht beizubringen.

Von Alkoholen fand Stephan in dem vom Aldehyd befreiten Öl: d-Linalool, (Oxydation zu Citral, Umlagerung durch Ameisensäure zu l-Terpineol vom Smp. 35 bis 36°), n-Nonylalkohol

---

[1]) Liebigs Annalen **227** (1884), 289. Vgl. auch Völckel, *ibidem* **39** (1841), 120 und C. R. A. Wright u. H. Piesse, Chem. News **24** (1871), 147; Chem. Zentralbl. **1871**, 740.

[2]) E. Soubeiran u. H. Capitaine, Liebigs Annalen **34** (1840), 319.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 523. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 26.

[4]) Berl. Berichte **24** (1891), 202.

[5]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 361.

(Nonylaldehyd; Nonylsäure, Smp. 15°) und d-Terpineol (Smp. 38 bis 40°; Terpineolnitrolpiperidin, Smp. 154 bis 155°; Terpinylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°).

Das Vorkommen von Linalool (Sdp. 199 bis 200°; Oxydation zu Citral) war schon vorher von E. J. Parry[1]) bewiesen worden. Das früher von Wright[2]) gefundene, von 212 bis 218° siedende Myristicol ($C_{10}H_{16}O$) dürfte in der Hauptsache aus Terpineol bestanden haben.

Ein Teil der Alkohole ist im Öl verestert enthalten, und zwar als Ester der n-Caprylsäure (Smp. + 15°; Sdp. 236 bis 237°; Analyse des Silbersalzes[3])).

Die deutliche Fluorescenz, die besonders das von den Terpenen befreite Öl zeigt, ist von Parry[1]) auf Anthranilsäuremethylester zurückgeführt worden. Schimmel & Co.[4]) ist es geglückt, die Gegenwart dieses Esters nachzuweisen.

Die Natur des nicht flüchtigen Rückstands des Pomeranzenöls ist noch nicht genügend aufgeklärt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Kocht man ihn nach Stephan mit Alkohol aus, um ihn von fremden Bestandteilen zu befreien, so schmilzt er bei 67 bis 68° und zeigt eine V. Z. von 65. Aus der Verseifungslauge konnte eine feste, gesättigte Säure vom Smp. 77 bis 78° erhalten werden, deren Bariumsalz bei der Analyse Werte gab, die annähernd auf Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, stimmten. Ein aus der Verseifungslauge mit Äther ausgezogenes Öl wurde fest und zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. 138°. Die Elementaranalyse dieses Körpers stimmte leidlich auf $C_{28}H_{48}O_2$; er zeigte, in Chloroform gelöst, die Liebermannsche Cholesterinreaktion[5]).

Prüfung. Die physikalischen Konstanten des Pomeranzenöls schwanken nur innerhalb sehr enger Grenzen. Durch sein niedriges spezifisches Gewicht und sein außerordentlich starkes Drehungsvermögen sind fremde Zusätze aller Art leicht und

[1]) Chemist and Druggist **56** (1900), 462 u. 722.

[2]) Chem. News **27** (1873), 82; Chem. Zentralbl. **1873**, 260. — Berl. Berichte **6** (1873), 148.

[3]) Stephan, *loc. cit.*

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 18.

[5]) Berl. Berichte **18** (1885), 1804.

sicher zu entdecken, da es kein Fälschungsmittel gibt, durch das nicht wenigstens eine dieser beiden Eigenschaften verändert würde.

Zum Nachweis von Terpentinöl fraktioniert man die niedrigst siedenden Teile des Öls wiederholt unter Benutzung eines Dephlegmators, und kann dann durch den Siedepunkt sowie durch das Drehungsvermögen das Pinen als solches kennzeichnen. Sollte ein solcher Beweis als noch nicht genügend angesehen werden, so muß das Pinen in Pinennitrosochlorid und in das charakteristische Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin übergeführt werden.

Der Gehalt an Decylaldehyd läßt sich bequem mit Hilfe von Phenylhydrazin bestimmen. Die Ausführung ist dieselbe wie bei der Citralbestimmung von Citronenöl (vgl. S. 44), nur muß man das Pomeranzenöl mit der Phenylhydrazinlösung 2 Stunden lang stehen lassen, da der Decylaldehyd etwas langsamer reagiert als das Citral und erst nach 2 Stunden eine vollständige Umsetzung gewährleistet ist. An Gemischen von bekanntem Decylaldehydgehalt haben Schimmel & Co. auf diese Weise sehr zufriedenstellende Resultate erhalten, dagegen werden die Werte bei längerer Einwirkungsdauer wieder schlechter. Nach den bisherigen wenigen Beobachtungen enthält das süße Pomeranzenöl zwischen 1,3 und 2,7 % Decylaldehyd.

420. Bitteres Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari. — Essence d'Orange Bigarade. — Oil of Bitter Orange.

Herkunft. Das Öl der bittern Orange, *Citrus Aurantium* L. subspec. *amara* L. (*C. Bigaradia* Risso) spielt im Handel, im Vergleich mit dem süßen Pomeranzenschalenöl, nur eine sehr untergeordnete Rolle. Es kommt, wie dieses, aus Sizilien und dem südlichen Kalabrien und wird auf dieselbe Weise gewonnen.

Eigenschaften. Das bittere Orangenschalenöl unterscheidet sich vom süßen hauptsächlich durch seinen bittern Geschmack und sein geringeres Drehungsvermögen. $d_{15°}$ 0,852 bis 0,857, gewöhnlich 0,854 bis 0,856; $\alpha_{D20°}$ +89 bis +94° (selten +88°); α_D der ersten 10 %, höher als α_D des ursprünglichen Öls; $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,475. Decylaldehyd (?) etwa 1 % (zweistündige Einwirkung von Phenylhydrazin). Löslich in 7 bis 8 Vol. 90 %igen

Alkohols mit Trübung. Der Abdampfrückstand beträgt 3 bis 5 %; über seine S. Z. und E. Z. liegen zur Aufstellung von Grenzzahlen noch nicht genügend Beobachtungen vor, doch scheinen sie nicht von den für das süße Öl festgestellten abzuweichen.

Konstanten von Ölen besondrer Herkunft.

a) gepreßte Öle.

Herkunftsland	$d_{15°}$	$\alpha_{D20°}$	α_D der ersten 10 %	Abdampf-rückstand
Spanien [1]	0,855	+95° 55′	—	—
Südamerika [1]	0,8542	+95° 56′	+96° 44′	4,0 %
Jamaica [2]	0,8517	+96° 20′	+96° 40′	2,6 %
„ [2]	0,8521	+96° 58′	+95° 53′	3,2 %
„ [1]	0,8537	+92° 57′	+92° 20′	3 %
„ [1]	0,8527	+96° 2′	+95° 50′	3 %

b) destillierte Öle.

Herkunftsland	$d_{15°}$	$\alpha_{D20°}$	α_D der ersten 10 %	Abdampf-rückstand
Amani [1] [3]	0,8481	+97° 38′	—	—
Westindien [4]				
aus reifen Orangen	0,8482	+91° 24′	—	—
„ unreifen „	0,8485	+94° 30′	—	—
„ „ „	0,8490	+90° 22′	—	—
„ ganzen „	0,8481	+97° 30′	—	—
„ Orangenschalen	0,8500	+89° 4′	—	—
Seychellen [5]				
aus unreifen Früchten	0,856	+85° 33′	—	—
„ reifen „	0,862	+84° 32′	—	—

Zusammensetzung. Über die Zusammensetzung des bitteren Pomeranzenöls sind Arbeiten bisher nicht veröffentlicht worden. Bei der großen Ähnlichkeit mit dem süßen kann man eine gleiche oder nur wenig abweichende Zusammensetzung annehmen. Der den bitteren Geschmack bedingende Stoff dürfte im Verdampfungsrückstand des Öls zu suchen sein.

[1] Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 51.

[3] Ausbeute 1,4 % der Schalen. Vgl. Der Pflanzer 2 (1906), 176; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 41.

[4] Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 59.

[5] *Ibidem* Oktober **1908**, 55.

421. Bergamottöl.

Oleum Bergamottae. — Essence de Bergamote. — Oil of Bergamot.

Herkunft und Gewinnung. Der Bergamottbaum, *Citrus Aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso) subspec. *Bergamia* (Risso et Poiteau) Wight et Arn. (*C. Bergamia* Risso), wird wegen seiner Früchte, die allein der Ölgewinnung dienen, ausschließlich in Kalabrien kultiviert. Auf Sizilien gedeiht der Baum nicht. Seine Verbreitung ist auf der beigefügten Karte (S. 6) ersichtlich.

Die kugelrunde, regelmäßige Form der Bergamottfrucht läßt ihre maschinelle Bearbeitung zur Herstellung des ätherischen Öls besonders geeignet erscheinen. Es hat daher nicht an Vorschlägen für Apparate, die diesem Zweck dienen sollen, gefehlt[1]. Seit längerer Zeit im Gebrauch ist eine als „*Macchina*" (Fig. 10) bezeichnete, primitive, von Hand betätigte Vorrichtung.

Der Holzrahmen A trägt ein um seine Horizontalachse drehbares Holzrad 6, an dessen innerer Flachseite 36 hölzerne Zapfen eingelassen sind. Diese greifen in ein auf einer Vertikalachse 3 befestigtes Triebwerk 7 ein, das beim Antrieb des Rades 6 (mittels der Handkurbel) sich mit der dreifachen Umdrehungszahl in Drehung versetzen läßt. Die Achse 3 ist in ihren Führungen oben und unten vertikal verschiebbar. In dem unteren Teil trägt das Triebwerk auf einem Zylinder aus Zinkblech montiert eine Preßbacke 4, der gegenüber, in dem kastenartigen Unterteil B der *Macchina* eingebaut, eine ähnliche Preßbacke 5 angebracht ist. Letztere ist durchbrochen, um das abfließende Öl in ein darunter befindliches Gefäß gelangen zu lassen.

Die Arbeitsweise der *Macchina* ist folgende. Zunächst wird der um die Drehpunkte 9 und 10 bewegliche zweiarmige Hebel mittels der Sperre 2 nach unten gehalten, wodurch die beiden Preßbacken 4 und 5 voneinander entfernt werden. In den Zwischenraum gibt man die zu pressenden Früchte, gibt den Hebel 1 durch Lösen der Sperre 2 frei, sodaß die obere Preßbacke mit dem ganzen Gewicht des Triebwerks, der Achse 3 und ihrem Eigengewicht auf den Früchten lastet; die untere Backe

---

[1] Vgl. z. B. W. A. D. Allport and T. J. W. C. Davenport, Roseau, Dominica, B. W. I. U. S. Pat. 1002020, Aug. 29. 1911. Journ. Soc. chem Ind. **30** (1911), 1138.

ist fest. Dreht man nun das Rad 6, so geraten die zwischen den Preßtellern befindlichen Früchte unter Druck in eine wälzende

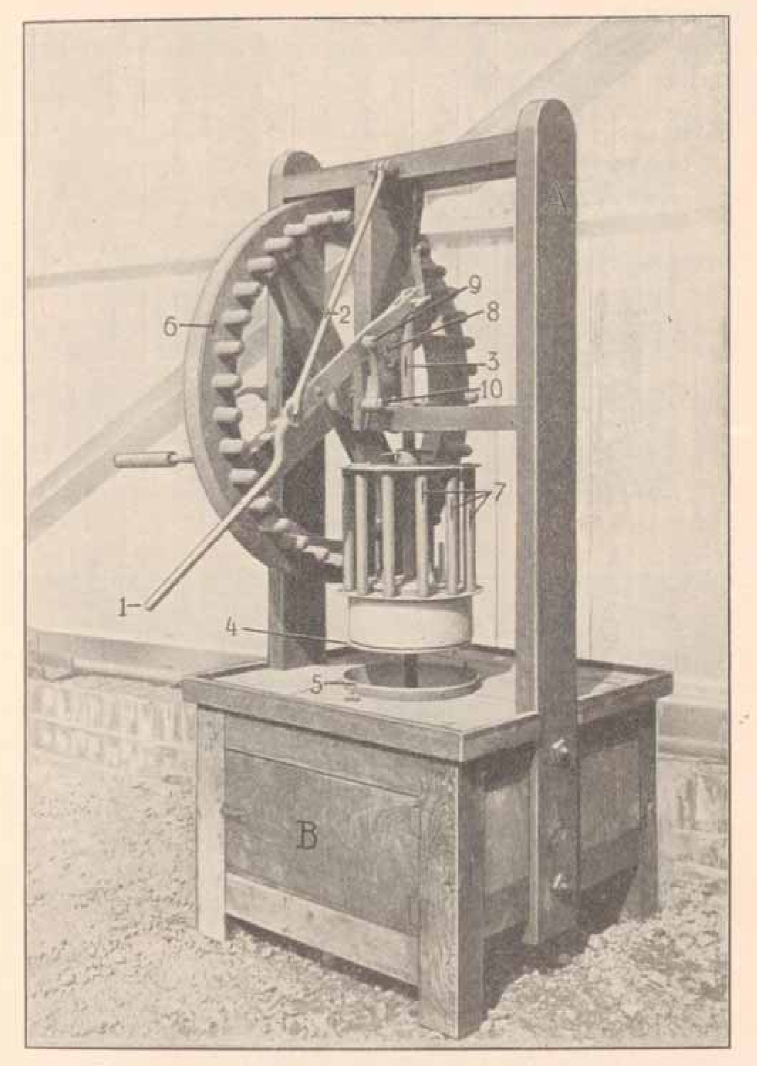


Fig. 10. „*Macchina*" zur Gewinnung von Bergamottöl.

Bewegung; die entweder mit Spitzen oder mit Schneiden (siehe später) ausgerüsteten Flächen reißen die Schale der Früchte an und sprengen die Ölbehälter, deren Inhalt durch die Öffnungen

der unteren Preßbacke in die darunter befindliche Schale abfließt. Man setzt das Drehen des Rades 6 so lange fort, bis eine durch Doppelzahn- und -Triebwerk 8 von der Achse aus betätigte Klingel ertönt, wobei das Übersetzungsverhältnis derart ist, daß zwischen zwei Glockenzeichen 36 Umdrehungen von Rad 6 oder 108 Umdrehungen der oberen Preßbacke liegen.

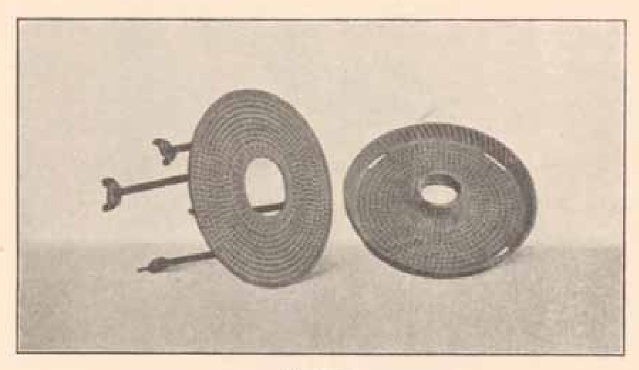


Fig. 11.

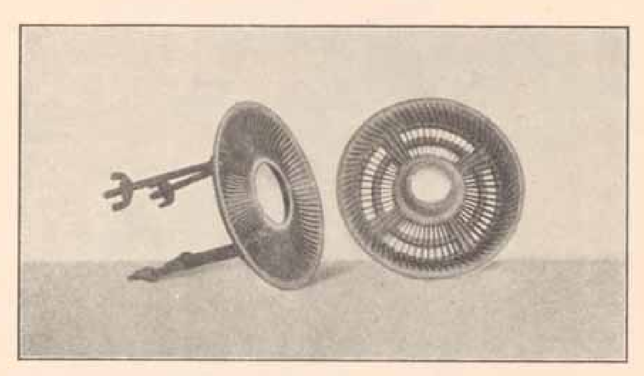


Fig. 12.

Als Preßteller verwendet man zwei Konstruktionen; entweder sind es flache, aus Zink gegossene, mit vierseitigen Spitzen bestandene Teller, deren unterer am Rande vier schmale Öffnungen für das abgepreßte Öl besitzt (Fig. 11), oder es sind gewölbte Teller aus Zinkguß, in deren Innenflächen unter einem bestimmten Winkel scharfe Messingschneiden eingelassen sind; der untere Teller ist mehrfach durchbrochen (Fig. 12).

Mit Hilfe dieser Maschine werden in Kalabrien auch Citronen gepreßt. Das erhaltene Öl ist aber grün gefärbt (Eigenschaften siehe auf S. 20) und ist als Citronenöl nicht verkäuflich. Es soll ausschließlich zum Fälschen von Bergamottöl benutzt werden.

Eigenschaften. Bergamottöl ist eine braungelbe oder honigfarbene, häufig durch einen Gehalt an Kupfer[1]) grün gefärbte Flüssigkeit von bitterlichem Geschmack und sehr angenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,881 bis 0,886, in ganz vereinzelten Fällen bis 0,888; α_D + 8 bis + 22°; an einzelnen Ölen sind Drehungen bis herab zu + 5° 24′ und hinauf bis zu + 24° beobachtet worden[2]); $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,468; S. Z. 1 bis 3,5[3]).

Der Gehalt an Linalylacetat, der für den Wert des Öls bestimmend ist, beträgt in der Regel 34 bis 40 %, selten bis 45 %; bisweilen, besonders beim Beginn der Ernte, wenn noch nicht ganz reife Früchte verarbeitet werden, kommen Öle mit niedrigerem (bis 30 %) Estergehalt vor; mit zunehmender Reife steigt der Estergehalt[4]).

Von 90 %igem Alkohol ist zur Lösung bis 1 Vol. erforderlich; bei weiterem Alkoholzusatz bleibt die Lösung in den meisten Fällen klar und nur selten zeigt sich eine geringfügige Trübung. Manche Öle lösen sich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, die Lösung trübt sich aber gewöhnlich bei weiterem Alkoholzusatz[5]).

Der Abdampfrückstand (die Bestimmung siehe unter Prüfung S. 72) beträgt in der Regel 4,5 bis 6 %, er sinkt indessen manchmal bis 4 %. S. Z. des Abdampfrückstandes 19 bis 30; E. Z. (nach erstmaliger Entfärbung! vgl. hierzu unter Prüfung S. 78) 117 bis 173.

Von Interesse dürfte sein, daß zwei Bergamottöle, die von Ischia und aus der Umgebung von Palermo stammten, also aus Gegenden, in denen diese Öle sonst noch niemals gewonnen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 16.

[2]) *Ibidem* April **1910**, 51.

[3]) *Ibidem* April **1908**, 35.

[4]) Da nach A. Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. **35** [1896], 35; Chem. Zentralbl. **1896**, I. 514) der Verdampfungsrückstand bei der Verseifung Zahlen ergibt, die einem Gehalt bis 2 % Linalylacetat entsprechen, so müßte man, genau genommen, diese Zahl von dem gefundenen Resultat abziehen. Man sieht jedoch davon ab, weil sonst die Methode nur unnötig verwickelt würde.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42, Anm. 2.

worden sind, keine Abweichungen von den normalen Eigenschaften aufwiesen.

Das Öl von der Insel Ischia[1]) war von bräunlichgrüner Farbe, besaß einen kräftigen, vollen Geruch und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8828, $\alpha_D + 13°$, S. Z. 1,8, E. Z. 96,4, entsprechend 33,7 % Linalylacetat, Abdampfrückstand 5,2 %, löslich in 0,3 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols.

Bei der Analyse des Öls aus Palermo wurden folgende Zahlen erhalten[2]): $d_{15°}$ 0,8829, $\alpha + 15° 20'$, S. Z. 1,5, E. Z. 100,7, entsprechend 35,2 % Linalylacetat, Verdampfungsrückstand 5,8 %, löslich in 0,5 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols, mit 80 %igem Alkohol ließ sich eine klare Lösung nicht erzielen.

Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und hat ein niedrigeres spez. Gewicht (0,865 bis 0,875) sowie ein etwas höheres Drehungsvermögen als das ursprüngliche Öl. Das rektifizierte Öl ist in der Regel minderwertig, weil bei der Wasserdampfdestillation stets ein Teil des Esters zersetzt wird.

Dem Bergamottöl werden manchmal Öle beigemischt, die aus unreifen von den Bäumen gefallenen, oder durch Sturm abgeschlagenen Früchten gepreßt worden sind. Derartige Öle sind von G. H. Ogston und Moore[3]) untersucht. Ihr spez. Gewicht betrug 0,8789 bis 0,8833; $\alpha_D + 7$ bis $+ 18,6°$ und der Estergehalt 26,7 bis 33,5 %.

Als *„Nero di bergamotto“*, *„Essence of black bergamot“* wird ein Öl bezeichnet, das nach Ogston und Moore[3]) aus den Fruchtschalen einer nicht reifenden Bastardfurcht, nach Bertè und Romeo[4]) aus unreifen Abfallfrüchten *(Bergamottella)* gepreßt wird und gelegentlich als Verfälschungsmittel des Bergamottöls Verwendung findet. Es ist dunkelfarbig und besitzt ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht (0,890 bis 0,898) und niedrigen Estergehalt, der von 20 bis 35 % schwankt.

Aus dem Bodensatz, *„Feccie di bergamotto“*[4]), den Filterrückständen oder den bereits ausgepreßten Schalen gewinnt man

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 35.

[2]) *Ibidem* April **1910**, 49.

[3]) Chemist and Druggist **60** (1902), 154.

[4]) E. Bertè u. G. Romeo, Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42.

hin und wieder noch etwas Öl durch Destillation, das ebenfalls dem Bergamottöl zugesetzt wird. Es ist farblos bis gelblich; $d_{15°}$ um 0,865; α_D (bei einem Muster bestimmt) + 24° 39'; Estergehalt 3 bis 6 %.

Zusammensetzung. Auf das Vorkommen verschiedener Terpene im Bergamottöl wurde schon im Jahre 1840 von E. Soubeiran und H. Capitaine[1]) hingewiesen. O. Wallach[2]) zeigte 1884, daß in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion Limonen (d-Limonen) enthalten ist. Als er den von 180 bis 190° siedenden Teil des Öls, der zwar Brom absorbierte, ein festes Bromid aber nicht lieferte, auf höhere Temperatur erhitzte, entstanden hochsiedende Kondensationsprodukte, und nach abermaligem Fraktionieren gab der bis 190° übergehende Anteil das bei 124 bis 125° schmelzende Dipententetrabromid. Es geht hieraus nicht hervor, ob das auf diese Weise nachgewiesene Dipenten als ein ursprünglicher Bestandteil des Öls anzusehen ist, oder ob es erst beim Erhitzen der zweifellos linaloolhaltigen Fraktion 180 bis 190° entstanden ist. Auch die von F. W. Semmler und F. Tiemann[3]) gemachte Beobachtung, nach der das um 17° höher als die Limonenfraktion siedende Öl Dipententetrabromid lieferte, kann nicht als Beweis für den Dipentengehalt des Bergamottöls gelten.

Die Kenntnis der für den Geruch wichtigen Bestandteile des Bergamottöls verdanken wir zwei fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchungen von Semmler und Tiemann[3]) sowie von J. Bertram und H. Walbaum[4]). Durch diese Arbeiten wurde dargetan, daß der Hauptträger des Bergamottgeruchs der Essigester (Analyse des Ag-salzes)[4]) des l-Linalools (Oxydation zu Citral)[4]) oder das l-Linalylacetat ist.

Daneben spielt das ebenfalls im Öl enthaltene freie l-Linalool eine gewisse Rolle bei der Geruchsentwicklung, an der vielleicht auch geringe Mengen bisher noch nicht isolierter Körper mitbeteiligt sind.

Drei weitere Alkohole sind nach F. Elze[5]) im Bergamottöl enthalten. Er untersuchte eine Fraktion, die bei der fabrikmäßigen

[1]) Liebigs Annalen **35** (1840), 313.
[2]) *Ibidem* **227** (1884), 290.
[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 1182.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 602.
[5]) Chem. Ztg. **34** (1910), 538.

Darstellung von terpenfreiem Bergamottöl in einer Ausbeute von 25 % erhalten war und nach der Verseifung, Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung ein Öl von folgenden Eigenschaften darstellte: $d_{15°}$ 0,890, α — 10° (im 100 mm-Rohr). Das Öl wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt, und es gelang auf diese Weise, eine kleine Menge eines Alkohols zu gewinnen, der sich als Dihydrocuminalkohol (Smp. des Naphthylurethans 146 bis 147°) erwies und nach der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung einen cuminartig riechenden Aldehyd vom Sdp. 235° lieferte, der, aus dem Semicarbazon (Smp. 198 bis 199°) regeneriert, $d_{15°}$ 0,970 und α_D — 39° zeigte. Die Hauptmenge des Alkoholgemisches bestand aus Nerol ($d_{15°}$ 0,880), das durch das Tetrabromid vom Smp. 118° und das Diphenylurethan vom Smp. 50° näher gekennzeichnet wurde.

In den mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteilen wies Elze Terpineol vom Smp. 35° (Smp. des Phenylurethans 110°) nach. Diese Beobachtung ist sehr wichtig, da man in letzter Zeit gefunden hat, daß das Bergamottöl gelegentlich mit Terpinylacetat verfälscht wird[1]). Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob das Terpineol ein normaler Bestandteil des Öls ist.

Ganz geruchlos ist das im Öl bis zu 5 % enthaltene Bergapten. Über diesen Körper sind eine ganze Reihe von Arbeiten[2]) ausgeführt worden. Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, stellt nach Pomeranz[3]) zarte, weiße, seidenglänzende, geschmacklose Nadeln dar, die bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos sind, beim Erhitzen jedoch aromatisch riechende Dämpfe entwickeln und bei 188° schmelzen. Bergapten ist der Monomethyläther eines vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins. Durch Behandeln mit Jodmethyl und alkoholischem Kali entsteht Methylbergaptensäure und deren Methylester. Demnach ist

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 49.

[2]) G. J. Mulder, Liebigs Annalen **31** (1839), 70. — C. Ohme, *ibidem* **31** (1839), 320. — Franke, Dissertation. Erlangen 1880. — R. Godeffroy, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **19** (1881), 1; Chem. Zentralbl. **1881**, 372. — W. A Tilden u. C. R. Beck, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 323; Chem. Zentralbl. **1890**, I. 719. — L. Crismer, Bull. Soc. chim. III. **6** (1891), 30; Chem. Zentralbl. **1891**, II. 379.

[3]) Monatsh. f. Chem. **12** (1891), 379 und **14** (1893), 28.

Bergapten das innere Anhydrid der Bergaptensäure. Es hat nach H. Thoms und E. Baetcke[1]) die Formel:

```
            OCH3
             ·
     HC·  /\  ·CH:CH
         |  |      ·
  CH·O·   \/  ·O · CO
```

und ist isomer mit Xanthotoxin (vgl. Bd. II, S. 656).

Einige weitere Bestandteile sind von H. E. Burgess und T. H. Page[2]) in einem Bergamottöl aufgefunden worden. Obwohl die Autoren versichern, daß sie ein unverfälschtes Öl in Händen gehabt haben, so geht dessen Reinheit aus den angegebenen Konstanten ($d_{15°}$ 0,885; $[\alpha]_D + 8°$; $n_{D20°}$ 1,4648; Estergehalt nicht angegeben) durchaus nicht hervor. Es müßte deshalb die Untersuchung an einem ganz einwandfreien Material wiederholt werden, ehe die gefundenen Körper, Octylen, Pinen, Camphen und Bisabolen, endgültig als Bestandteile des Bergamottöls anzusehen sind. In den ersten Fraktionen wurde Essigsäure (Analyse des Ba-Salzes) nachgewiesen. Das Vorhandensein freier Essigsäure bedurfte eigentlich kaum noch besonderer Bestätigung, da es eine bekannte Tatsache ist, daß in den ätherischen Ölen die an Alkohole gebundenen Säuren auch in geringer Menge im freien Zustand vorkommen; außerdem aber haben Burgess und Page den Beweis für das Vorhandensein freier Essigsäure im Bergamottöl überhaupt nicht erbracht, da sie die Essigsäure durch Fraktionieren des Öls angereichert haben, wobei die Säure, wie sie selbst ganz richtig vermuten, lediglich durch Zersetzung des Linalylacetats entstanden ist.

Die niedrigst siedenden (150 bis 155°) Anteile des Öls hatten ein sehr niedriges spezifisches Gewicht und geringe Brechung, weshalb auf die Anwesenheit eines olefinischen Kohlenwasserstoffs — Octylen — geschlossen wurde. Die Gegenwart von Octylen haben Burgess und Page damit zu begründen versucht, daß der Geruch der betreffenden Fraktion an ein von denselben Autoren im Citronenöl aufgefundenes Octylen erinnert und daß

[1]) Berl. Berichte 45 (1912), 3705.

[2]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1327.

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Buttersäure (nur durch den Geruch nachgewiesen) erhalten wurde.

Linksdrehendes ($[\alpha]_D - 8{,}3°$) α-Pinen und linksdrehendes ($[\alpha]_D - 22{,}8°$) Camphen konnten in den zwischen 157 und 158° bezw. 164 und 165° siedenden Fraktionen nachgewiesen werden; ersteres wurde durch das Hydrochlorid (Smp. 125°), letzteres durch Überführung in Isoborneol (Smp. 203°) identifiziert. Die höher siedenden Anteile des Bergamottöls enthielten Bisabolen (Limen), $C_{15}H_{24}$ (Chlorhydrat, Smp. 79°).

Über die Bildung und Umwandlung der einzelnen Bestandteile des Bergamottöls in der Pflanze sind von E. Charabot[1]) Versuche angestellt worden. Hierzu wurden die Öle aus Früchten herangezogen, die sich in verschiedenen Entwicklungsstufen befanden und zwar wurden zwei Öle untersucht, von denen das eine aus grünen, aber sonst vollständig entwickelten, das andre aus reifen Früchten derselben Bäume gewonnen war. Das Resultat war folgendes:

	Öl aus grünen Früchten	Öl aus reifen Früchten
$d_{14°}$	0,882	0,883
α_D	+ 14° 38′	+ 20° 30′
Freie Säuren (auf Essigsäure berechnet)	0,289 %	0,283 %
Linalylacetat	33,8 %	37,3 %
Freies Linalool[2])	13,9 %	5,9 %
Gesamt-Linalool	40,5 %	35,5 %

Aus diesen Daten geht hervor, daß sich der Estergehalt des Öls während des Reifens der Früchte vermehrt hat, dagegen ist die Menge des freien Linalools und des Gesamt-Linalools zurückgegangen. Diese Beobachtung stimmt mit den Erfahrungen der Praxis überein, denn es war den Bergamottöl-Fabrikanten

[1]) Compt. rend. 129 (1899), 728.

[2]) Daß man Linalool annähernd richtig in dem mit Xylol verdünnten Öl bestimmen kann, war damals noch nicht bekannt. Das freie Linalool wurde aus der Differenz zwischen dem Estergehalt des ursprünglichen und des acetylierten Öls bestimmt. Es wurde stets unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet, sodaß die Ergebnisse unter sich vergleichbar sind.

seit langem bekannt, daß das Öl aus reifen Früchten besser und esterreicher ist, als das zu Beginn der Ernte aus noch nicht völlig reifem Material erhaltene.

Um den Terpengehalt beider Öle zu ermitteln, wurden sie verseift und alsdann fraktioniert. Dabei wurden erhalten:

Aus 160 ccm des Öls der grünen Früchte:

93 ccm vom Sdp. 177 bis 183°; $\alpha_D + 34° 10'$; d 0,887
36 „ „ „ 183 „ 200°; $\alpha_D + 2° 14'$; d —

Aus 160 ccm des Öls der reifen Früchte:

105 ccm vom Sdp. 177 bis 183°; $\alpha_D + 34°$; d 0,885
30 „ „ „ 183 „ 200°; $\alpha_D + 4°$; d —

Der Terpengehalt des Bergamottöls hatte sich also beim Reifen der Früchte vermehrt, doch war das Mengenverhältnis zwischen Limonen und Dipenten[1]), wie durch andre Versuche festgestellt wurde, unverändert geblieben. Aus diesen Ergebnissen zieht Charabot folgenden Schluß: Das Linalool entsteht in den Bergamottfrüchten vor seinem Ester. Durch die Einwirkung der vorhandenen freien Essigsäure wird während des Reifungsprozesses ein Teil des Linalools in Linalylacetat, ein andrer Teil, durch Wasserentziehung, in Terpene verwandelt.

Obwohl kein Grund vorliegt, an der Richtigkeit dieser Beweisführung zu zweifeln, so wäre es doch wünschenswert, durch Wiederholung des Versuchs festzustellen, daß die obengezogenen Schlußfolgerungen allgemeine Gültigkeit haben.

Prüfung. Die Feststellung der Reinheit des Bergamottöls war früher nicht schwierig, weil die damals gebräuchlichen Fälschungsmittel die physikalischen Konstanten stark veränderten. Da das spez. Gewicht reiner Öle sich innerhalb der verhältnismäßig engen Grenzen von 0,881 bis 0,886 bewegt, so hatten Zusätze von Terpentinöl[2]), Citronenöl, Pomeranzenöl sowie von destilliertem Bergamottöl eine Verminderung der Dichte, solche

[1]) Wie bereits erwähnt, steht noch nicht einwandfrei fest, ob Dipenten im Bergamottöl vorkommt.

[2]) Es ist sehr wahrscheinlich, daß Pinen kein normaler Bestandteil des Bergamottöls ist (Siehe unter Zusammensetzung). Der Nachweis von Pinen ist deshalb zugleich als Beweis für anwesendes Terpentinöl anzusehen.

von fettem Öl, Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl deren Erhöhung zur Folge. Ein Teil dieser Fälschungsmittel veränderte auch den bei reinen Ölen zwischen +8 und +20° liegenden Drehungswinkel.

Trotz richtiger Drehung konnte ein Öl verfälscht sein, wenn durch geeignete Auswahl der Zusätze, beispielsweise von Terpentinöl mit Citronen- oder Pomeranzenöl, die normalen Grenzen innegehalten wurden. Um derartige Gemische nachzuweisen, lassen G. Romeo und G. Moricca[1]) von 30 ccm Bergamottöl je 5 ccm abdestillieren und die Drehungen der ersten beiden Fraktionen bestimmen. Bei reinen Ölen ist die Drehung der ersten Fraktion größer als die der zweiten, bei verfälschten ist das Umgekehrte der Fall.

Die Löslichkeitsbestimmung mit 90 %igem Alkohol gibt beim Bergamottöl nur geringe Garantien, da durch sie nur grobe Verfälschungen erkannt werden. In 80 %igem Alkohol ist, wie schon erwähnt, nur ein Teil der reinen Bergamottöle löslich. Löst sich ein Bergamottöl in diesem Lösungsmittel klar auf, so ist es frei von fettem Öl, Terpentinöl und Pomeranzenschalenöl. Löst es sich jedoch nicht, so kann dies entweder durch ein Verfälschungsmittel, z. B. fettes Öl, oder aber durch Vorhandensein reichlicher Mengen von Bergapten oder wachsartigen Bestandteilen verursacht werden.

BESTIMMUNG DES ABDAMPFRÜCKSTANDES. Der Nachweis von fettem Öl und von schwerflüchtigen Zusätzen geschieht durch Wägen des beim Verdunsten des Öls bei 100° verbleibenden Rückstandes, der bei normalem Öl 4,5 bis 6 % beträgt.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man ungefähr 5 g Öl (auf 1 cg genau gewogen) in einem Glas-, Porzellan- oder besser Metallschälchen ab und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Gewicht konstant geworden ist und bis das Zurückbleibende jeden Geruch nach Bergamottöl verloren hat, was nach etwa 4 bis 5 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wägt man das vorher tarierte Schälchen mit dem Rückstande. Beträgt dieser mehr als 6 % des angewandten Öls, so ist ein ungehöriger Zusatz vorhanden. Bei den mit Terpentinöl, Pomeranzenöl oder

[1]) Sull' analisi della essenza di bergamotto. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 22.

destilliertem Bergamottöl verfälschten Ölen wird der Rückstand unter Umständen erheblich weniger als 4,5 oder selbst 4 % (vgl. S. 65) ausmachen.

Die als Fälschungsmittel in Betracht kommenden Ester sind in zwei Gruppen zu scheiden:

Ester mit leicht flüchtigen Säuren (Terpinylacetat und Glycerinacetate) und Ester mit schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäureester, Oxalsäureester, Weinsäureester und Citronensäureester).

NACHWEIS VON TERPINYLACETAT. In einer Reihe von Versuchen ist durch Schimmel & Co.[1]) festgestellt worden, daß bei reinem Linalylacetat die Verseifung mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge schon nach 1/4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad fast vollständig beendigt ist, während reines Terpinylacetat in dieser Zeit nur teilweise verseift wird, sodaß die Esterzahl bei längerer Verseifungsdauer bedeutend zunimmt.

In folgender Tabelle sind diese Versuche zusammengestellt:

Dauer der Verseifung:	5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Std.	2 Std.
Linalylacetat Schimmel & Co. . . . . E. Z.	191,5	217,5	**223,2**	223,7	**223,1**	224,7
Terpinylacetat . . . . „	108,2	166,8	**209,7**	233,4	**245,8**	262,7
Bergamottöl . . . . „	80,3	94,5	**97,3**	97,5	**97,8**	98,5
„ + 5 % Terpinylacetat . . . . „	82,5	94,8	**101,2**	102,1	**104,7**	107,2
„ + 10 % „ . . . . „	79,9	96,4	**102,8**	105,2	**108,3**	112,5
„ + 25 % „ . . . . „	78,8	100,6	**108,1**	116,4	**119,0**	126,8

Größer werden die Unterschiede noch, wenn man bei der kurzen Verseifungsdauer in verdünnter Lösung und bei der längeren Verseifungsdauer mit einem großen Überschuß von Alkali arbeitet. Nach zahlreichen Versuchen haben Schimmel & Co.[2]) für diese fraktionierte Verseifung nachstehende Vorschrift aufgestellt:

In vier getrennten Versuchen wird das in Verseifungskölbchen genau gewogene Öl (zweckentsprechend je 2 ccm) mit ca. 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1 : 100) vermischt und durch Titration mit Halbnormal-Kalilauge zunächst die Säurezahl bestimmt. Sodann wird der Inhalt zweier Kölbchen in bekannter Weise nach Zugabe von 10 ccm Halb-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 42.

[2]) *Ibidem* Oktober **1911**, 115.

normal-Kalilauge je eine Stunde lang auf dem Wasserbad verseift. Der Inhalt des dritten Kölbchens wird mit 20 ccm Lauge zwei Stunden lang gekocht und der des vierten Kölbchens mit 25 ccm neutralen 96%igen Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge eine Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen nimmt man 30 und 15 ccm Lauge, bei künstlichen Estern sogar 40 und 20 ccm. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell und gleichmäßig gekühlt und dann sofort titriert.

Bei reinen Bergamott- und Lavendelölen betrug die Differenz der Esterzahlen des zweistündigen und des verdünnten einstündigen Versuches bis 3, höchstens 4, während die für die beiden normalen Verseifungen ermittelten Esterzahlen etwa in der Mitte lagen. Setzt man dem Öl Terpinylacetat zu, so wird die Differenz größer, und zwar erhöht sich entsprechend dem Gehalt an Terpinylacetat die Esterzahl der zweistündigen Verseifung, während die des mit Alkohol verdünnten Öls nur wenig ansteigt. Die Esterzahl der beiden normalen Verseifungen hält stets ungefähr die Mitte. In folgender Tabelle stellen wir die Werte zusammen, die wir für ein reines Bergamottöl und das gleiche Öl nach Zusatz der angegebenen Mengen Terpinylacetat ermittelt haben:

Halbnormal-Kalilauge:	10 ccm	20 ccm	10 ccm + 25 ccm Alk.	Differenz der Spalten 2 und 3.
Verseifungsdauer:	1 Stunde	2 Stunden	1 Stunde	
Bergamottöl, rein . . .	99,7	100,5	97,4	3,1
+ 2% Terpinylacetat	102,1	104,5	98,1	6,4
+ 4% "	103,3	108,1	98,1	10,0
+ 6% "	105,7	112,2	98,6	13,6
+ 8% "	107,0	114,4	98,4	16,0
+10% "	108,6	118,1	99,1	19,0
+15% "	113,4	126,7	101,0	25,7
+20% "	118,0	135,6	101,3	34,3

Ein Zusatz von 10% Terpinylacetat gibt somit eine Differenz der Esterzahlen von 19 (bei einfacher halb- und einstündiger Verseifung 5,5; vgl. die Tabelle auf S. 73) und ein Zusatz von nur 2% einen Unterschied von 6,4, sodaß auch derartig geringe Verfälschungen auf diese Weise noch nachweisbar sein dürften.

NACHWEIS VON GLYCERINACETAT. Der Nachweis von Glycerinacetaten, auf deren Verwendung als Fälschungsmittel zuerst P. Jeancard und C. Satie[1]) und später Heine & Co.[2]) aufmerksam gemacht haben, beruht auf der verhältnismäßig leichten Löslichkeit dieser Ester in Wasser. Wird ein mit diesen Estern verfälschtes Bergamottöl in geeigneter Weise mit Wasser geschüttelt, so geht ein gewisser Prozentsatz des darin enthaltenen Glycerinacetats in Lösung. Durch nachfolgende Verseifung dieser wäßrigen Lösung mit Kalilauge kann dann aus dem Alkaliverbrauch die Menge des zugesetzten Esters annähernd berechnet werden.

Zur Ausführung der Bestimmung werden nach Schimmel & Co.[3]) in einem Scheidetrichter 10 ccm Bergamottöl mit 20 ccm 5%igen Alkohols kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Klärung der Schichten werden 10 ccm des möglichst klaren Filtrats nach der Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm Halbnormal-Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbade verseift. Bei reinem Bergamottöl wurden zur Verseifung dieser 10 ccm

0,08 ccm Halbnormal-Kalilauge . . . . = 2,2 mg KOH verbr.
Nach Zusatz von 1% Glycerintriacetat wurden 0,58 ccm = 16,2 „ „ „
„ „ „ 2½% „ „ 1,43 „ = 40,0 „ „ „
„ „ „ 5% „ „ 2,79 „ = 78,0 „ „ „

1 g Glycerinmonoacetat = 1,46 g Linalylacetat
1 „ „ diacetat = 2,23 „ „
1 „ „ triacetat = 2,70 „ „

Ein Zusatz von 1% Glycerintriacetat erhöht demnach den Kali-Verbrauch um etwa 15 mg.

NACHWEIS VON ESTERN, DEREN SÄUREN MIT WASSERDAMPF SCHWER FLÜCHTIG SIND. Die hierfür von Schimmel & Co.[4]) ausgearbeitete Untersuchungsmethode beruht auf der nur ganz geringen Flüchtigkeit der in diesen Estern enthaltenen Säuren mit Wasserdämpfen. Untersuchungen an reinem Bergamottöl haben ergeben, daß fast die gesamte durch die Verseifung an das Kaliumhydroxyd gebundene Säure nach dem Ansäuren der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserdampf abdestilliert werden kann. Zur Bestimmung der Verseifungszahl

[1]) Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 155.
[2]) Seifensieder Ztg. **37** (1910), 750.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 43 und April **1911**, 151.
[4]) *Ibidem* Oktober **1910**, 43.

wird demnach bei reinen Bergamottölen nur wenig mehr Kalilauge verbraucht als zur Neutralisation der abdestillierten Säuren erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,5 bis 2 g Öl die Säurezahl und Esterzahl in üblicher Weise bestimmt und sodann der Inhalt des Verseifungskölbchens nach Zusatz einiger Tropfen Halbnormal-Kalilauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und

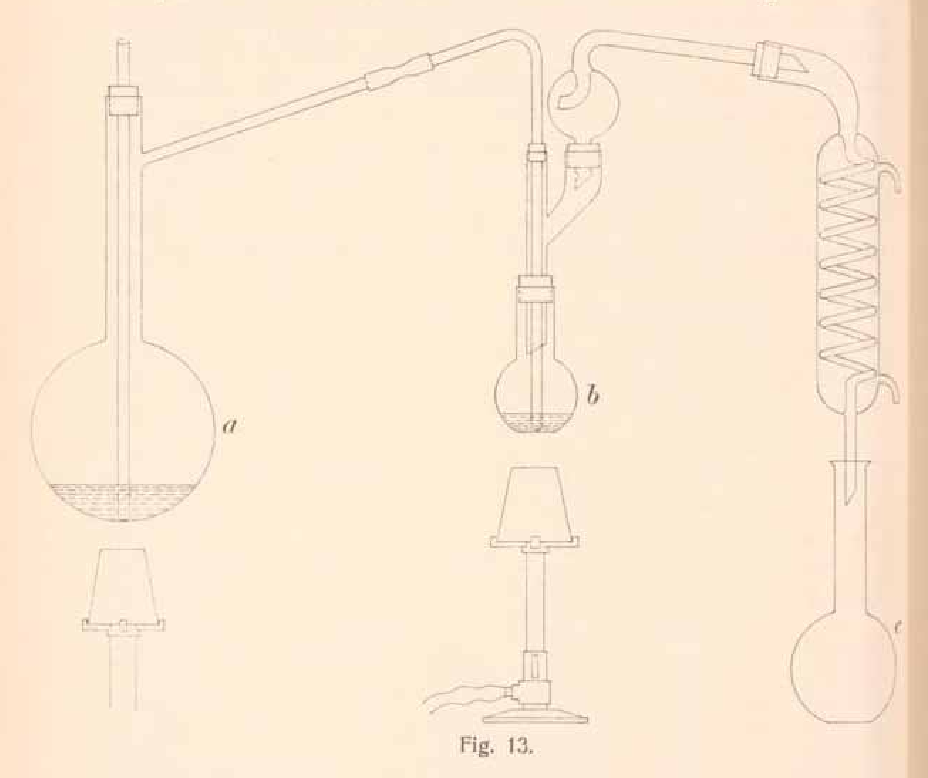


Fig. 13.

mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in dem mit Steigrohr versehenen Kolben *a* (Fig. 13) entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in den Meßkolben *c* 250 ccm innerhalb einer halben Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens *b* mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen

Phenolphthaleinlösung mit Halbnormal-Kalilauge oder der größeren Genauigkeit wegen besser mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure, da die folgenden 100 ccm stets nur 0,1 bis 0,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Lauge verbrauchen. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird „die Säurezahl II" für die angewandte Gewichtsmenge Bergamottöl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl verschiedener untersuchter reiner Öle und der auf diese Weise bestimmten Säurezahl II schwankte laut nachstehender Zusammenstellung (Nr. 1 bis 8) von 5 bis 10[1]), sodaß Öle mit einer größeren Differenz als verdächtig resp. verfälscht bezeichnet werden müssen.

		S. Z.	E. Z. des Öls	V. Z.	S. Z. II des Öls	Diff.
Nr. 1	Bergamottöl	1,6	88,7	90,3	84,3	6,0
„ 2	„	1,6	90,2	91,8	86,6	5,2
„ 3	„	2,0	101,1	103,1	97,0	6,1
„ 4	„	2,3	112,3	114,6	107,7	6,9
„ 5	„	2,4	100,0	102,4	95,7	6,7
„ 6	„	2,3	96,1	98,4	91,8	6,6
„ 7	„	2,1	98,3	100,4	95,1	5,3
„ 8	„	2,0	98,2	100,2	90,8	9,4
„ 9	Bernsteinsäurediäthylester . .	—	—	638,4	7,3	631,1
„ 10	Citronensäuretriäthylester . .	0,8	602,6	603,4	7,0	596,4
„ 11	Oxalsäurediäthylester	—	—	753,0	7,2	745,8
	Bergamottöl nach Zusatz von:					
„ 12	1 % Bernsteinsäurediäthylester	2,1	103,5	105,6	94,1	11,5
„ 13	2 % „	2,1	109,9	112,0	93,1	18,9
„ 14	3 % „	2,1	116,2	118,3	92,8	25,5
„ 15	4 % „	2,1	121,7	123,8	91,8	32,0
„ 16	5 % „	2,1	127,6	129,7	91,5	38,2
„ 17	1 % Citronensäuretriäthylester	2,1	103,4	105,5	94,1	11,4
„ 18	2 % „	2,1	109,1	111,2	92,8	18,4
„ 19	1 % Oxalsäurediäthylester . .	—	—	106,6	94,7	11,9
„ 20	2 % „ . .	—	—	113,3	92,5	20,8
„ 21	2 % Glycerintriacetat	2,1	111,2	113,3	108,7	4,6
„ 22	4 % Terpinylacetat	2,4	103,2	105,6	100,0	5,6

Bei den reinen Estern (Nr. 9 bis 11) beträgt der Unterschied zwischen beiden Werten 596,4 bis 745,8. Ein Zusatz dieser Ester zu Bergamottöl muß demnach die Differenz beider Zahlen des verfälschten Öls entsprechend vergrößern (Nr. 12 bis 20 der Tabelle).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 150.

Eine Fälschung mit Glycerintriacetat oder Terpinylacetat ist, wie Nr. 21 und 22 zeigen, durch Destillation der Säuren nicht nachweisbar, da bei diesen die Differenz innerhalb der für reine Öle bestimmten Grenzen liegt.

NACHWEIS VON CITRONENSÄUREESTER. Wird ein zu hoher Rückstand gefunden, so kommt außer fettem Öl neuerdings unter anderm auch Citronensäuretriäthylester (Triäthylcitrat)[1]) in Frage, ein Verfälschungsmittel, das deshalb besonders gefährlich ist, weil schon ein geringfügiger Zusatz den scheinbaren Estergehalt des Öls nicht unbeträchtlich erhöht.

Ist nun ein Öl wegen der Höhe seines Verdampfungsrückstandes verdächtig, so wird dieser mit Alkohol quantitativ in ein Verseifungskölbchen gespült und in der üblichen Weise mit Halbnormal-Kalilauge verseift. Das überschüssige Alkali wird nach dem Erkalten mit Halbnormal-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Auf eine etwaige, nach einiger Zeit wieder eintretende Rötung der Flüssigkeit, die die Folge nachträglicher Abgabe von Alkali aus dem zu Bergaptensäure aufgespaltenen Bergapten ist, wird beim Titrieren keine Rücksicht genommen, vielmehr ist lediglich die erstmalige Entfärbung maßgebend. Vermeiden kann man das Wiederauftreten der Rötung bis zu einem gewissen Grade dadurch, daß man die Flüssigkeit vor dem Zurücktitrieren nicht mit Wasser verdünnt.

Die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes reiner Bergamottöle liegt zwischen 136 und 200, ein Zusatz von 1 % Triäthylcitrat erhöht die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes um 47,7. Vergegenwärtigt man sich nun, daß 1 g Triäthylcitrat zur Verseifung dieselbe Menge Kali verbraucht wie 2,13 g Linalylacetat, so erhöhen beispielsweise 2 % Citronensäureester den Gehalt der Bergamottöle an Linalylacetat scheinbar um 4,3 %, d. h. eine Menge, die unter Umständen genügt, um ein esterarmes Öl scheinbar probehaltig zu machen.

Bemerkenswert ist übrigens auch das Verhalten der so verfälschten Öle bei der Verseifung. Während reine Bergamottöle mit der alkoholischen Kalilauge völlig klare Lösungen geben,

---

[1]) O. Wiegand und K. Rübke, Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäureester. Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910), 1018. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 39.

tritt bei den Citronensäureester enthaltenden infolge Abscheidung von in Alkohol schlecht löslichem citronensaurem Kali besonders zu Beginn der Verseifung eine deutlich wahrnehmbare Trübung ein.

Um die Citronensäure als solche nachzuweisen, kann man die Kalkprobe anwenden. Es werden etwa 2 g Öl oder der Abdampfrückstand von 5 g Öl mit alkoholischem Kali verseift, die Lösungen mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbad entfernt und die Lösungen dann ausgeäthert und filtriert. Man macht die Lösungen mit einer Spur Natronlauge schwach alkalisch, setzt dann einige Tropfen einer konz. Chlorcalciumlösung hinzu und erwärmt, wobei sich vorhandene Citronensäure durch einen — manchmal erst nach einiger Zeit entstehenden — Niederschlag zu erkennen gibt.

Schärfer ist die Prüfung nach G. Denigès[1]), bei der die Citronensäure in Acetondicarbonsäure übergeführt wird, die ihrerseits eine schwer lösliche Quecksilberdoppelverbindung liefert. Man verwendet dazu 10 ccm der obigen Lösung, die man mit 1 bis 1,5 g Bleisuperoxyd stark durchschüttelt, gibt 2 ccm Mercurisulfatlösung[2]) hinzu und filtriert. 5 ccm des Filtrats werden zum Sieden erhitzt und dann unter Umschütteln tropfenweise so viel von einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis diese nicht mehr sofort entfärbt wird. Bei Anwesenheit von Citronensäure tritt schon nach dem ersten Tropfen ein flockiger, weißer oder hellgelber Niederschlag auf.

Diese Reaktion ist sehr viel empfindlicher als die Kalkprobe. Bei einiger Übung kann man sogar durch Gegenproben mit Ölen von bekanntem Citronensäureestergehalt dessen Menge in dem zu prüfenden Öle schätzungsweise feststellen. Man sei aber mit dem Zusatz von Kaliumpermanganatlösung äußerst vorsichtig, da sonst leicht Mangansuperoxyd abgeschieden wird, was zu Verwechslungen mit dem obigen Niederschlag (Quecksilberdoppelverbindung der Acetondicarbonsäure) führen kann.

Bei der Prüfung von 6 verbürgt reinen Bergamottölen wiesen Schimmel & Co.[3]) nach der Denigèsschen Methode in 2 von

[1]) Bull. Soc. ph. de Bordeaux **1898**, 33. — Compt. rend. **128** (1899), 680; Pharm. Zentralh. **39** (1898), 396.

[2]) Zu bereiten aus 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 41.

diesen Ölen ebenfalls Spuren von Citronensäure nach, die beim Pressen der Öle aus dem citronensäurereichen Fruchtfleisch aufgenommen sein können, sie waren aber so gering, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kommen. Setzt man solchen Ölen auch nur 1 % Triäthylcitrat zu, so erhält man bei der Denigèsschen Probe einen etwa zehnmal so starken Niederschlag. Außerdem zeigte der Abdampfrückstand dieser authentischen Öle niedrigere Verseifungszahlen; betragen diese über 200, so ist das betreffende Öl mindestens verdächtig.

PRÜFUNGSGANG ZUM NACHWEIS SÄMTLICHER ESTER. Damit bei der Prüfung keiner der erwähnten Ester übersehen wird, verfährt man zweckentsprechend folgendermaßen: Für die Verseifung werden in der oben (Seite 73) angegebenen Weise vier Versuche angesetzt. Beträgt die Differenz der bei der fraktionierten Verseifung erhaltenen Esterzahlen nicht mehr als 4, so hat eine Verfälschung mit Terpinylacetat nicht stattgefunden. Bei größeren Unterschieden läßt sich der Zusatz von Terpinylacetat aus der auf Seite 74 befindlichen Aufstellung annähernd entnehmen. Weiterhin ist aus einer der beiden einstündigen Verseifungen die Säurezahl II durch Destillation mit Wasserdampf zu bestimmen und mit der Verseifungszahl (S. Z. + E. Z.!) zu vergleichen. Ist die Differenz größer als 10, so liegt eine Verfälschung mit Estern schwerflüchtiger Säuren vor. Die betreffende Säure dürfte, falls genügend Material zur Verfügung steht, unschwer zu ermitteln sein. Die Prüfung auf Glycerinester wird in der auf Seite 75 beschriebenen Weise ausgeführt.

Das hier angegebene Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Prüfung auf Verfälschungen mit den in Betracht kommenden Estern, so z. B. auch bei Lavendelöl und Petitgrainöl, welche gleichfalls nach ihrem Estergehalt bewertet werden.

422. Bergamottblätteröl.

Die Destillation des Öls aus Bergamottblättern wird nach S. Gulli[1]) nur in beschränktem Umfange betrieben und zwar erfolgt sie in der Zeit vom Februar bis zum April, wenn die Bäume ausgeputzt und beschnitten werden; die Ausbeute ist

[1]) Chemist and Druggist 60 (1902), 995.

auch nur gering (100 kg Blätter geben nur 150 g Öl) und die ganze Jahresproduktion soll sich auf nicht mehr als 20 bis 25 kg belaufen. Das reine Öl hat ein spezifisches Gewicht von etwa 0,870 bis 0,873, ein optisches Drehungsvermögen von +25 bis +26° und ist im gleichen Volumen 90%igen Alkohols löslich; es enthält ungefähr 32 bis 34% Ester, berechnet als Linalylacetat, daneben aber auch noch Anthranilsäuremethylester.

Man trifft das Öl selten rein an; häufig werden die Bergamottblätter nach Zusatz von Terpentinöl destilliert und noch öfter werden in die Blase Blätter und junge Pflanzen der bitteren Orange getan, auch sollen ausgiebig Schalenöle zur Verfälschung herangezogen werden. Das Öl wird aber nicht nur selbst verfälscht, sondern es wird auch zur Verfälschung von Petitgrain-, bitterm und süßem Orangenblütenöl benutzt.

423. Cedro- oder Cedratöl.

Essence de Cédrat. — Citron Oil. — Essenza di Cedro. Essenza di Cedrino.

Herkunft. In Kalabrien und Sizilien werden nach S. Gulli[1]) folgende Citronatcitronen kultiviert:

1. *Citrus medica* var. *vulgaris* Risso, in Kalabrien und auf Sizilien als „*Cedro*" bekannt; 2. *Citrus medica* var. *gibocarpa* oder *citrea* Risso, als „*Cedrino*" bezeichnet, und 3. *Citrus medica* var. *rhegina* Pasquale, bekannt unter dem Namen „*Cedrone*".

Diese drei Cedratarten werden gewöhnlich im Handel nicht voneinander unterschieden. Die Früchte dienen meist nicht zur Darstellung des ätherischen Öls, sondern sie werden, in Salzwasser gelegt, exportiert; am meisten gesucht ist die als „*Cedrone*" bezeichnete Frucht. Cedroöl wird gewöhnlich nur auf besonderes Verlangen zur Zeit der Fruchternte auf Sizilien oder in Reggio-Kalabrien von den ersten beiden Arten durch Pressung hergestellt; man trifft es selten rein im Handel an, da die Fabrikanten es mit mehr oder minder großen Mengen Citronen- oder Pomeranzenöl oder dem Öl der „süßen Limone"[2]) mischen.

[1]) Chemist and Druggist 60 (1902), 19.

[2]) Für ein Öl aus der „süßen Limone" stellten Schimmel & Co. (Bericht April 1903, 28) folgende Konstanten fest: $d_{15°}$ 0,8579, $\alpha_{D21°}$ +64°15′, $n_{D20°}$ 1,47568. Es riecht nach Citral. Nach E. Bonavia, The cultivated oranges and lemons

Das Öl der unter 3. genannten „*Cedrone*" scheint nicht bekannt zu sein.

Eigenschaften. Obwohl im Handel das Öl der „*Cedri*" und das der „*Cedrini*" nicht getrennt gehalten werden, so bestehen doch deutliche Unterschiede zwischen beiden.

1. CEDRO- ODER CEDRATÖL. $d_{15°}$ 0,8706[1]) und 0,871[2]); α_D + 67°[1]) und + 67° 8'[2]).

2. CEDRINOÖL. $d_{15°}$ 0,850 bis 0,854; α_D + 77 bis + 81°; $n_{D20°}$ (1 Bestimmung) 1,47519[3]).

Zusammensetzung. Ein Cedro- oder Cedratöl ist von Schimmel & Co.[4]) untersucht worden. Bei der Destillation ging die Hauptmenge von 177 bis 220° über. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphthylamin und Brenztraubensäure wurde Citryl-β-naphthocinchoninsäure in gelben, bei 197 bis 200° schmelzenden Kristallblättchen erhalten, wodurch die Anwesenheit von Citral im Cedroöl nachgewiesen ist.

H. E. Burgess[5]) hatte zur Untersuchung ein Öl in Händen, das er für Cedroöl hielt, von dem aber Gullì[3]) nachwies, daß es Cedrinoöl gewesen ist. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Terpenen, nach Burgess Limonen mit wenig Dipenten (Derivate sind nicht angegeben). Der unter 10 mm Druck zwischen 64 und 85° übergehende Anteil ist citralhaltig, denn er lieferte mit Cyanessigsäure die bei 120 bis 121° schmelzende Citralidencyanessigsäure; der Citralgehalt des ursprünglichen Öls wurde nach der Bisulfitmethode im Mittel zu 6 %, nach der Hydroxylaminmethode zu 5,7 % gefunden.

In dem untersuchten Öl hatte sich ein Bodensatz gebildet, aus dem sich durch Lösen in Chloroform eine kristallinische Verbindung $C_{15}H_{18}O_6$ vom Smp. 145° abscheiden ließ, die wahrscheinlich identisch mit Citrapten ist.

---

of India and Ceylon. London 1888, p. 67, ist die Stammpflanze der süßen Limone *Citrus Lumia* Risso.

[1]) S. Gullì, Chemist and Druggist **60** (1902), 19.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 18.

[3]) S. Gullì, Chemist and Druggist **62** (1903), 22. — Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 27 bis 29.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 18.

[5]) Analyst **26** (1901), 260; Chem. Zentralbl. **1901**, II. 1226.

424. Westindisches Limettöl.

Oleum Limettae. — Essence de Limette. — Oil of Limes. Oil of Limette (und zwar Hand pressed Oil of Limette oder Lime Oil, Ecuelled Essence of Limes und Distilled Oil of Limes oder Limette, Distilled Lime Oil).

Herkunft und Gewinnung. Das im Handel unter der Bezeichnung Limettöl bekannte Öl gewinnt man in Westindien aus den Früchten von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis. Der Limettbaum wird auf den westindischen Inseln, vornehmlich auf Montserrat[1]), Dominica[1])[2])[3]), Jamaica, Trinidad[4]), Antigua[5]), Martinique, St. Lucia[6]) und Barbados kultiviert. Die gewöhnliche *C. medica* var. *acida* Brandis hat sehr stachelige Äste. Seit einigen Jahren ist durch H. Green eine unbewehrte Limettenart eingeführt worden, die kleinere aber saftreichere Früchte geben soll[7]). Darüber, ob die Öle der beiden Varietäten verschieden sind, scheinen noch keine Beobachtungen vorzuliegen.

Die Limetten werden zum Teil als solche exportiert; Öl wird aus ihnen hauptsächlich auf Montserrat und Dominica hergestellt. Auf Montserrat soll zur Gewinnung des gepreßten Öls die sogenannte „Ecuelle à piquer" dienen, ein Instrument, das früher in Nizza zur Darstellung von Agrumenölen benutzt wurde; es besteht aus einer mit aufrecht stehenden messingenen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angerissenen Früchte lassen das Öl auslaufen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in einen Behälter entleert wird. Auf Dominica hat sich eine Maschine bewährt[8]), die von W. A. D. Allport und T. I. W. C. Davenport

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 82 (1909), 19.

[2]) H. A. Tempany u. N. Greenhalgh, West Indian Bull. 12 (1912), 498; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 68.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 54.

[4]) E. M. Holmes, Essence of Limes from Trinidad. Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 1005.

[5]) H. A. Tempany u. T. Jackson, West Indian Bull. 12 (1912), 504.

[6]) Chemist and Druggist 83 (1913), 261. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 66 (*Eucalyptus paniculata* zum Schutz der Anpflanzungen).

[7]) Journ. d'Agriculture tropicale 8 (1908), 283. — G. A. Jones, West Indian Bull. 12 (1912), 507.

[8]) Daily Consular and Trade Reports, Washington; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 69.

erfunden[1]), und deren Konstruktion im Journ. Soc. chem. Ind. 30 (1911), 1138 angedeutet ist. Das weiter unten beschriebene, minderwertige destillierte Limettöl wird durch Destillation der Fruchtschalen, aber auch als Nebenprodukt beim Eindampfen des zur Gewinnung von Citronensäure dienenden Saftes (Lime juice) erhalten.

Statistische Angaben waren nur für Dominica[2]) zugänglich, wo etwa 2000 ha mit Limettbäumen bepflanzt sind. In den letzten 30 Jahren hat sich die Limettindustrie auf der Insel schnell entwickelt; die ersten Anpflanzungen stammen aus dem Jahre 1850. 1910 wurden 5761 Gall. destilliertes und 1018 Gall. gepreßtes Limettöl ausgeführt im Werte von 16823 und 11767 $. Für das Jahr 1911 betrug die Ausfuhr 5472 Gall. destilliertes und 892 Gall. gepreßtes Öl im Werte von 15989 und 10317 $.

GEPRESSTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

Eigenschaften. Es ist von goldgelber Farbe und ist von einem guten Citronenöl durch den Geruch, wenn man von der viel größeren Intensität des Limettöls absieht, kaum zu unterscheiden. $d_{15°}$ 0,878 bis 0,901, gewöhnlich zwischen 0,880 und 0,884; $\alpha_D + 32$ bis $+ 38°$; soweit die bisherigen wenigen Beobachtungen einen Schluß zulassen, drehen die ersten 10 % des Destillats (vgl. unter Citronenöl, S. 46) etwas höher, oder um höchsten 4° niedriger als das ursprüngliche Öl; $n_{D20°}$ 1,482 bis 1,486; Abdampfrückstand 10 bis 18 %; V. Z. des Rückstandes 160 bis 181. Das Öl ist trübe löslich mit geringer blauer Fluorescenz in 4 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols unter Abscheidung wachsartiger Bestandteile. Citralgehalt mit Phenylhydrazin bestimmt, 6,5 bis 9 %. Tempany und Greenhalgh[3]) fanden nur 2,2 bis 6,6 %, bestimmt nach Burgess (s. Bd. I, S. 604).

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des gepreßten Limettöls ist das Citral. Untersuchungen der Terpene scheinen noch nicht ausgeführt zu sein. In den hochsiedenden Anteilen ist vielleicht Anthranilsäuremethylester[4]) enthalten. Ferner ist

---

[1]) U. S. Pat. 1002020.

[2]) Daily Consular and Trade Reports, Washington; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 69.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Tempany und Greenhalgh, *loc. cit.*

in ihnen die Gegenwart von Bisabolen nachgewiesen worden[1]). Beim Stehen des Öls setzt sich, wie bei allen gepreßten Ölen, ein Bodensatz ab, aus dem sich ein kristallinischer, bei 147,5° schmelzender Körper $C_{11}H_{10}O_4$ gewinnen läßt, der von W. A. Tilden[2]) Limettin genannt wurde, und der, wie E. Schmidt[3]) nachwies, identisch ist mit Citropten, dessen Formel auf S. 30 wiedergegeben ist.

DESTILLIERTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

Eigenschaften. Ganz verschieden von dem gepreßten ist das destillierte Öl, das beim Eindampfen des Saftes als Nebenprodukt gewonnen wird und im Handel unter der Bezeichnung „Oil of limes" geht. Sein Geruch ist unangenehm, terpentinartig und erinnert nicht mehr an Citral. Vermutlich wird dieser Aldehyd beim Einkochen der sauren Flüssigkeit vollständig zerstört. d_{15° 0,860 bis 0,870; α_D + 33 bis + 47°; n_{D20° 1,4702 bis 1,4707. Tempany und Greenhalgh[4]) ermittelten an 3 Mustern destillierten Öls 1,2 bis 2,0 % Citral nach der Sulfitmethode. Dieser Citralgehalt ist aber vielleicht nur ein scheinbarer, da das Citral als solches in dem Öl nicht nachgewiesen wurde.

Zusammensetzung. Nach Burgess und Page[4]) enthält das destillierte Limettöl in seinen mittleren Fraktionen l-α-Terpineol (Smp. 35°; Nitrosochlorid, Smp. 105 bis 106°; Nitrolanilid, Smp. 150 bis 151°; Phenylurethan, Smp. 111°; Ketolacton, Smp. 62°; Oxim des Ketolactons, Smp. 77°) und einen zweiten, etwas niedriger siedenden Alkohol, dessen Phenylurethan in Nadeln kristallisiert und bei 132° schmilzt. In den hochsiedenden Anteilen wurde Bisabolen (Limen) aufgefunden (Trichlorhydrat, Smp. 79 bis 80°)[4]).

425. Limettblätteröl.

Schimmel & Co.[5]) haben ein vom Imperial Institute in London erhaltenes Öl untersucht, das auf Dominica aus Limett-

[1]) H. E. Burgess und T. H. Page, Journ. chem. Soc. 85 (1904), 414.

[2]) *Ibidem* 61 (1892), 344. — W. A. Tilden u. H. Burrows, Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 216.

[3]) Arch. der Pharm. 242 (1904), 288.

[4]) *Loc. cit.* und *ibidem* 1329.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 65.

blättern von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis destilliert worden war. Es war von blaßgelber Farbe und zeigte im Geruch einige Ähnlichkeit mit dem aus den Fruchtschalen gepreßten Öl, roch aber mehr lemongrasartig. $d_{15°}$ 0,8783; $\alpha_D + 37°30'$; S.Z. 3,6; E.Z. 23,0; löslich in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat Opalescenz ein. Mit Bisulfit reagierten 43% des Öls, die vermutlich nur aus Citral bestanden. Eine genauere Analyse war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Ölmenge nicht möglich.

Ein dem Imperial Institute in London[1]) aus Montserrat übersandtes Muster Limettblätteröl zeigte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8772, $\alpha_D + 38°17'$, V.Z. 27,6, löslich in 90%igem Alkohol; die verdünnte Lösung (1:9) zeigt Opalescenz. 43% des Öls reagierten mit Bisulfitlösung.

Das Öl der Blätter von *Citrus Limetta* enthält nach F. Watts[2]) ein inaktives, bei 176 bis 177° siedendes Terpen, das mit Salzsäuregas ein kristallinisches, bei 49 bis 50° schmelzendes Chlorhydrat gibt und demnach Dipenten ist. Ein von 220 bis 230° siedendes Keton (?) lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und Pelargonsäure, weshalb es für Methylnonylketon angesehen wird.

426. Italienisches Limettöl[3]).

Herkunft und Gewinnung. Die Früchte der südeuropäischen Limette, *Citrus Limetta* Risso[4]) *(Citrus Limetta vulgaris, Lima dulcis, Lima di Spagna dolce, Limettier ordinaire)*, unterscheiden sich von denen der westindischen durch ihren süßen Saft.

Der Limettbaum heißt in Kalabrien *„Arancio“* oder *„Limoncello di Spagna“*, seine Früchte *„Aranci“* oder *„Limi di Spagna“*. Früher wurden die Limettpflanzen dort in großer Menge kultiviert, weil auf sie die Bergamotte gepfropft wurde, da aber ihre Wurzeln häufig von der sogenannten Gummikrankheit befallen wurden,

[1]) Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 436.

[2]) Journ. chem. Soc. 49 (1886), 316; Chem. Zentralbl. 1886, 407, 837.

[3]) E. Gildemeister, Über Limettöl. Arch. der Pharm. 233 (1895), 175.

[4]) Risso et Poiteau, Histoire et culture des Orangers. II. Edition par M. A. Du Breuil. Paris 1872.

so pflegt man die Bergamotten jetzt auf den widerstandsfähigeren Bitterorangenbaum zu pfropfen. Die Früchte des italienischen Limettbaums gleichen im Aussehen den Citronen, nur nähert sich ihre Gestalt etwas der Kugelform, außerdem ist die stark entwickelte Zitze mehr als bei diesen in die Breite gedrückt. Das Öl kann durch Pressung gewonnen werden, bildet aber keinen Handelsartikel, sondern es ist nur gelegentlich einmal hergestellt worden.

Eigenschaften. Das durch Auspressen der Fruchtschalen gewonnene Öl ist von bräunlichgelber Farbe, hat einen stark an Bergamottöl erinnernden Geruch und setzt beim Stehen einen gelben Bodensatz in reichlicher Menge ab. $d_{15°}$ 0,872; $\alpha_D + 58° 19'$; V. Z. 75.

Zusammensetzung. Das italienische Limettöl ist ähnlich wie das Bergamottöl zusammengesetzt, nur enthält das Limettöl mehr Limonen und weniger Linalylacetat. Das Limonen ist die rechtsdrehende Modifikation ($\alpha_D + 81° 45'$; $d_{15°}$ 0,848) und liefert ein bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat[1]) sowie ein Tetrabromid vom Smp. 105°. Von Linalylacetat waren 26,3 % in dem von Gildemeister untersuchten Öl vorhanden (Sdp. 101 bis 103° bei 13 mm; $d_{15°}$ 0,898; $\alpha_D - 9° 52'$). Nach dem Verseifen mit Alkali wurde in der Mutterlauge Essigsäure nachgewiesen, während aus dem Öl bei der Fraktionierung l-Linalool (Sdp. 88,3 bis 89,5° bei 13 mm; $d_{15°}$ 0,870; $[\alpha]_D - 20° 7'$) abgeschieden wurde, aus dem durch Oxydation[2]) Citral entstand. Das Linalool ist teils in freiem Zustand, teils als Essigsäureester im Öle vorhanden.

427. Limettblütenöl.

Über die Untersuchung eines aus Messina bezogenen Limettblütenöls berichtet E. J. Parry[3]). Es handelt sich hier wahr-

[1]) Dasselbe Chlorhydrat erhielt schon S. de Luca (Compt. rend. **51** [1860], 258) aus dem bei 180° siedenden Terpen eines Öls, das als von *Citrus Lúmia* abstammend bezeichnet wird, aller Wahrscheinlichkeit nach aber italienisches Limettöl gewesen ist. Vgl. Gildemeister, *loc. cit.*

[2]) Welchem Körper die bei der Oxydation des Öls von H. Vohl (Arch. der Pharm. **124** [1853], 16; Pharm. Zentralbl. **1853**, 318) erhaltene „Limettsäure", $C_{11}H_4O_6$, ihre Entstehung verdankt, ist ungewiß.

[3]) Chemist and Druggist **56** (1900), 993.

scheinlich um das Öl der Blüten von *Citrus Limetta* Risso. Es hatte eine grünlichgelbe Farbe und zeigte folgende Konstanten: d 0,870, $\alpha_D + 21° 30'$. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure konnte dem Öl ein Körper entzogen werden, der nach dem Übersättigen der Salzsäure mit Alkali eine fluorescierende Ätherausschüttelung ergab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein stark nach Orangenblüten duftendes Öl zurück. Es wurde verseift und die alkalische Lauge angesäuert; dabei schied sich eine bei 135° schmelzende Säure ab. Hieraus schließt nun Parry auf die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester (Reine Anthranilsäure schmilzt bei 144 bis 145°).

Aus dem mit Salzsäure ausgeschüttelten Öl wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 195 bis 200° erhalten; sie hatte das spezifische Gewicht 0,874 und schien Linalool zu sein.

428. Mandarinenöl.

Oleum Mandarinae. — Essence de Mandarines. — Oil of Mandarins. Oil of Tangerines.

Herkunft. Die Schale der als Mandarine bekannten, wohlschmeckenden Frucht von *Citrus madurensis* Lour. (*C. nobilis* Lour.[1])) enthält ein sehr angenehm riechendes Öl, das ebenso wie die Öle der andern Agrumenfrüchte durch Auspressen gewonnen wird. 1000 Früchte liefern dabei etwa 400 g Öl[2]).

Eigenschaften. Mandarinenöl ist eine goldgelbe Flüssigkeit von schwach bläulicher Fluorescenz, die stärker hervortritt, wenn das Öl mit Alkohol verdünnt wird. Der Geruch ist angenehm erfrischend. $d_{15°}$ 0,854 bis 0,859; $\alpha_D + 65$ bis $+ 75°$; α_D der bei der Destillation zuerst übergehenden 10% (Vgl. unter Citronenöl S. 46) wenig niedriger oder bis 2° höher als α_D des ursprünglichen Öls. Nach E. Bertè und G. Romeo[3]) soll α_D der ersten 50% des

[1]) Nach einigen Autoren ist *C. madurensis* Lour. synonym mit *C. nobilis* Lour., nach andern aber nicht.

[2]) E. Bertè u. S. Gullì, Sull' analisi della essenza di mandarino. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 27.

[3]) Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42.

Destillats durchschnittlich 3° höher drehen als das ursprüngliche Öl; $n_{D20°}$ 1,475 bis 1,478; S. Z. bis 1,7; E. Z. 5 bis 11; E. Z. nach Actlg. 12,5 (1 Bestimmung); Abdampfrückstand 2,4 bis 3,5 %. Mehr oder weniger trübe löslich in 7 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols.

Ein in der spanischen Provinz Valencia aus unreifen Früchten gepreßtes Öl war von tief olivgrüner Farbe und angenehmem, aber weniger feinem Geruch als das aus reifen Mandarinen erhaltene. Auch in den Konstanten zeigten sich Abweichungen: $d_{15°}$ 0,8665, $n_{D20°}$ 1,47900, S. Z. 0,2, E. Z. 17,3, Abdampfrückstand 8 %. Die Drehung des ursprünglichen Öls konnte wegen der dunklen Farbe nicht beobachtet werden, die ersten 10 % des Destillats zeigten einen Drehungswinkel von $\alpha_D + 55° 12'$. In 90 %igem Alkohol war das Öl nicht völlig löslich, dagegen löste es sich klar in 0,5 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols[1]).

Zwei in Porto Alegre (Brasilien) destillierte Mandarinenöle[2]) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8515 und 0,8510, $\alpha_D + 74° 16'$ bei 17° und $+ 74° 20'$ bei 16°. Beide Öle waren durch eine schön blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Mandarinenöls besteht aus d-Limonen. Die von 175 bis 177° siedende Fraktion ($\alpha_D + 76° 45'$) gab beim Bromieren in Eisessiglösung ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid[3]). Beim Einleiten von Salzsäure in dieselbe Fraktion entstand Dipentendichlorhydrat vom Smp. 49°[4]).

Wird das bei der Destillation bis 177° nicht Übergegangene mit Bisulfitlösung behandelt, so erhält man ein Doppelsalz, aus dem durch Alkali ein Öl abgeschieden wird, das bei der Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure von nicht konstantem Schmelzpunkt liefert. Der Körper beginnt bei 197° zusammenzusintern, um erst vollständig bei 222° zu schmelzen. Welche Aldehyde dieser Verbindung entsprechen, ist unbekannt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 39.
[2]) *Ibidem* April 1896, 68.
[3]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 235 (1897), 583.
[4]) S. de Luca, Compt. rend. 45 (1857), 904.

Der wichtigste Bestandteil des Öls, der sowohl den charakteristischen Geruch bedingt, als auch die Fluorescenz hervorruft, ist der Methylanthranilsäuremethylester, ein Körper, der im Jahre 1900 von H. Walbaum[1]) aufgefunden worden ist.

Aus 5 kg Mandarinenöl wurden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 36 g einer Base erhalten, von der die Hauptmenge von 130 bis 131° (13 mm) destillierte. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,120 bei 15°; in der Kälte erstarrte sie und schmolz bei 18,5 bis 19,5°. Die Verbindung bildet Salze und Doppelsalze und besitzt einen ähnlichen Geruch wie der Anthranilsäuremethylester. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zerfällt sie unter Bildung von Jodmethyl. Durch alkoholisches Kali wird der Ester verseift und aus der Salzlösung läßt sich mit Essigsäure die Methylanthranilsäure ausfällen.

Diese Säure schmilzt bei 179° und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160 bis 170° in Kohlensäure und Methylanilin; sie bildet die gleichen Derivate wie die von G. Fortmann[2]) synthetisch dargestellte Methylanthranilsäure, z. B. Nitrosomethylanthranilsäure (Smp. 128°), Acetylmethylanthranilsäure (Smp. 186°) und Benzoylmethylanthranilsäure (Smp. 161°).

Synthetisch kann der Methylester der Methylanthranilsäure

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH \cdot CH_3 {}^{[1]} \\ COOCH_3 {}^{[2]} \end{matrix} \right.$$

dargestellt werden durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Methylanthranilsäure mit Schwefelsäure und nachfolgende Zerlegung des Estersalzes mit Sodalösung[3]).

Obgleich von diesem Körper im Mandarinenöl kaum 1 % vorkommt, so ist er doch für den Geruch des Öls von großer Bedeutung.

Quantitativ[4]) läßt sich dieser Ester auf dieselbe Weise bestimmen wie der Anthranilsäuremethylester (Vgl. Bd. I, S. 561).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 135.

[2]) *Ibidem* II. 55 (1897), 123.

[3]) Die Konstanten des synthetischen Esters finden sich in Bd. I, S. 563.

[4]) A. Hesse u. O. Zeitschel, Berl. Berichte 34 (1901), 296; 35 (1902), 2355.

429. Mandarinenblätteröl.

Essence de Petitgrain mandarinier. — Mandarin Petitgrain Oil.

Gewinnung. Die Blätter des Mandarinenbaumes geben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,2 bis 0,35 % ätherisches Öl, das sich in der Vorlage meist in einen spezifisch leichteren und einen schwereren Anteil scheidet.

Eigenschaften. Ein von Schimmel & Co.[1]) beschriebenes, spanisches, aus Carcagente stammendes Öl war gelblich gefärbt und zeigte eine starke blaue Fluorescenz. $d_{15°}$ 1,0142; $\alpha_D + 7° 46'$; E. Z. 216; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Eigenschaften eines südfranzösischen Öls[2]) waren: $d_{15°}$ 1,005, $\alpha_D + 7° 19'$, V. Z. 159. Ein andres Öl derselben Herkunft[3]) hatte $d_{15°}$ 1,0643; $\alpha_D + 2° 20'$; V. Z. 265.

Das Öl, das E. Charabot[4]) zu seiner Untersuchung benutzte (siehe unter Zusammensetzung), drehte $+ 6° 40'$; V. Z. 160; Gehalt an Methylanthranilsäuremethylester etwa 50 %.

A. Hesse[5]), der in Grasse bei der Destillation aus 250 kg Blättern 618 g leichtes und 159 g schweres Öl erhielt, fand bei dem ersteren: $d_{15°}$ 0,993, $\alpha_D + 5° 42'$ und V. Z. 191. Gehalt an Methylanthranilsäuremethylester 55,7 % (genau bestimmt nach der für Anthranilsäuremethylester ausgearbeiteten Methode mit Schwefelsäure und Äther, s. Bd. I, S. 561). Das schwere Öl hatte: $d_{15°}$ 1,033, $\alpha_D + 3° 20'$, V. Z. 238 und enthielt 67,65 % Methylanthranilsäuremethylester. Beide Öle erstarrten im Kältegemisch. Aus dem bei der Destillation erhaltenen Wasser wurden noch 80 g eines Öls gewonnen, das über 80 % des Esters enthielt. Der Gehalt des Gesamtöls an Methylanthranilsäuremethylester berechnete sich auf 65 %. Außerdem wurden in diesem Blätteröl noch geringe Mengen andrer Ester sowie eine nicht verseifbare, nikotinartig riechende Base gefunden.

Zusammensetzung. Wie E. Charabot[4]) gefunden hat, besteht das Mandarinenblätteröl hauptsächlich aus Methylanthranil-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 88.
[2]) *Ibidem* April **1902**, 81.
[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils, Oktober **1910**, 42.
[4]) Compt. rend. **135** (1902), 580.
[5]) Chem. Zeitschr. **2** (1903), 497.

säuremethylester[1]). Die Isolierung und der Nachweis des Esters erfolgte nach der von H. Walbaum bei seiner Untersuchung des Mandarinenöls angewandten Methode. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 19°. Durch die Elementaranalyse und die bei der Verseifung auftretende Säure vom Schmelzpunkt 179°, die alle Eigenschaften der Methylanthranilsäure zeigte, wurde die Verbindung als Methylanthranilsäuremethylester erkannt.

430. Pompelmusöl.

Die als Pompelmus, Shaddock, Grape fruit oder Pumelo bekannte, bis 6 kg schwere Frucht von *Citrus decumana* L. enthält in ihrer Schale eine geringe Menge ätherisches Öl, das durch Auspressen oder Destillation gewonnen werden kann.

Ein aus Früchten, die aus Orlando in Florida stammten, gepreßtes Öl[2]) besaß einen außerordentlich angenehmen, an bittere Pomeranzen erinnernden Geruch, das spez. Gewicht $d_{15°}$ 0,860 und das Drehungsvermögen $\alpha_D + 94°30'$.

Von dem Pompelmusbaum scheint es auf den Philippinen Varietäten zu geben, eine mit großen Blättern, die fast keine Öldrüsen enthalten, und eine mit kleinen Blättern, aus denen B. T. Brooks[3]) in einer Ausbeute von 1,7 % ein angenehm riechendes Öl destilliert hat von den Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,8700, $\alpha_{D30°}$ 22,90°(+?), $n_{D30°}$ 1,4644, E. Z. 10, lösl. in 70 %igem Alkohol. Es enthält 25 % Dipenten (Smp. des Tetrabromids 120°), 15 % Linalool (gekennzeichnet durch den Siedepunkt und die Oxydation zu Citral) und 1 % eines mit Bisulfit reagierenden, nach Citral riechenden Aldehyds.

---

[1]) E. Charabot und G. Laloue (Compt. rend. **137** [1903], 996. — Bull. Soc. chim. III. **31** [1904], 195) haben die Entstehung des ätherischen Öls, insbesondere des Methylanthranilsäuremethylesters, in den Blättern und Stielen des Mandarinenbaumes studiert. Es ergab sich, daß die Bildung des ätherischen Öls in den Blättern am lebhaftesten vor sich geht, solange sie noch jung sind, und zwar sind die Blätter reicher an Öl als die Stiele. In einem späteren Stadium vermindert sich in den Blättern der Gehalt an den außer dem Methylanthranilsäureester darin vorhandenen Terpenverbindungen. Dagegen vermehrt sich der Gehalt an Terpenen in den Stielen. Es scheinen sich überhaupt während der Vegetation die in Wasser löslichen Bestandteile (Methylanthranilsäureester) in den Blättern anzureichern, während das Gegenteil in den Stielen stattfindet.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 27.

[3]) Philippine Journ. of Sc. **6** (1911), A, 349.

431. Orangenblüten- oder Neroliöl.

Oleum florum Aurantii. — Essence de Néroli. — Oil of Neroli.

Herkunft und Gewinnung. Orangenblütenöl wird aus den frischen Blüten der bitteren Orange, *Citrus Bigaradia* Risso (*C. Aurantium* L., subspec. *amara* L.), gewonnen und zwar hauptsächlich in Südfrankreich im Département des Alpes-Maritimes. Durch größere Anpflanzungen sind bemerkenswert zunächst die nahe der Küste gelegenen Orte: Cannes, Le Cannet, Vallauris und Golfe Jouan, sowie die mehr am Fuß der Seealpen gelagerten Ortschaften Biot, Cagnes, La Colle, La Gaude, Gattières, St. Jeannet, Vence, Tourettes, Gorges du Loup und Le Bar.

Die Haupternte der Blüten dauert von Anfang Mai bis in den Juni und bringt in guten Jahren 2,5 bis 3 Millionen kg. Weit geringere Mengen liefern die Herbstblüten[1]), deren Ertrag sich beispielsweise 1909 auf 270000 kg bezifferte. Die Blüten werden von Frauen, die auf Leitern stehen, gepflückt. Jede einzelne Blüte wird mit den Fingernägeln abgekniffen und dann auf die unter den Bäumen ausgebreiteten Tücher fallen gelassen. Nur ganz offene, vollkommen entwickelte Blüten dürfen gepflückt werden, dabei muß jedes Beschädigen der Knospen peinlich vermieden werden. Die Besitzer der Gärten haben sich, um angemessene Preise für ihre Blüten zu erzielen, vor einiger Zeit zu einem Syndikat (Société coopérative de production des propriétaires d'orangers des Alpes-Maritimes) zusammengeschlossen, das die nicht verkauften Blüten selbst verarbeitet. Die Preise der Blüten bewegen sich zwischen 0,5 bis 1,35 fr. für 1 kg. Die meisten Blüten werden destilliert und dabei nur das sich direkt in der Vorlage abscheidende Öl gewonnen. Das Wasser wird nicht kohobiert, sondern als Orangenblütenwasser *(Aqua florum Aurantii; aqua Naphae)* verkauft, und zwar wird von 1 kg Blüten 1 kg Wasser erhalten. Die so erzielte Ölausbeute schwankt zwischen 0,086 und 0,0148 %. Etwa ein Drittel des gesamten Öls geht ins Wasser. Bei der Destillation frischer Orangen-

[1]) Einzelheiten über Ausbeuten siehe Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 42; Oktober 1902, 58; Oktober 1903, 52. — P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 605 und 29 (1903), 992.

blüten, die zum Versand teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, erhielten Schimmel & Co.[1]) annähernd 0,1 % Öl.

Die in Südfrankreich gebräuchlichen Blasen haben einen Inhalt von 600 bis 800 Liter; in jede werden 300 bis 350 kg Blüten und 400 bis 450 Liter Wasser (1⅓ der Blüten) getan. Die Destillation dauert 2½ bis 3 Stunden, anfangs mit ½, später mit 1 Atmosphäre Überdruck, und zum Schluß geht man auf 1¾ bis 2 Atmosphären[2]).

Weitere Gewinnungsweisen des Riechstoffs der Orangenblüten sind die Maceration[3]), die jedoch nur in geringem Umfang ausgeübt wird, und die Extraktion[4]) mit flüchtigen Lösungsmitteln, die in neuerer Zeit mehr aufkommt, da durch sie ein Produkt erzielt wird, das den Blumengeruch am besten wiedergibt. A. Hesse und O. Zeitschel[5]) haben Orangenblüten mit Petroläther extrahiert, das erhaltene Extrakt mit Alkohol verrieben und die alkoholische Lösung durch Ausfrieren von dem noch gelösten Pflanzenwachs getrennt. Das nach Verdampfen des Alkohols im Vakuum zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillationswasser mit Äther extrahiert. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Öl wurde dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen hinzugefügt. Auf diese Weise gewannen sie aus 1000 kg Orangenblüten 806 g ätherisches Orangenblüten-Extraktöl. (Die Konstanten dieses Öls siehe unter Eigenschaften.)

Die Extraktmenge, die man bei der Behandlung der Blüten mit Petroläther erhält, ist nach Versuchen von Roure-Bertrand Fils[6]) bei den Frühjahrsblüten größer als bei den Herbstblüten. Sie betrug 0,2272 % bei ersteren, gegen 0,1795 % bei letzteren.

Über die Bildung und Entwicklung des ätherischen Öls in den einzelnen Teilen des Orangenbaumes haben E. Charabot und G. Laloue[7]) eingehende Untersuchungen angestellt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 26 und Oktober 1894, 40.

[2]) L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 134.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 280.

[4]) Vgl. Bd. I, S. 261.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 512.

[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 48. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 1101.

[7]) Compt. rend. 138 (1904), 1229, 1513. — Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 884, 937.

Hesse und Zeitschel[1]) haben durch vergleichende Versuche ermittelt, welches von den in Betracht kommenden Verfahren das rationellste ist, um den Riechstoff der Orangenblüte zu gewinnen. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Destillation die ergiebigste Methode ist. Dann folgt die Extraktion, die aber nur die Hälfte, darauf die Maceration die nur $^1/_3$ des durch Destillation gewonnenen Öls liefert. Ganz unrationell ist die Enfleurage, durch die sogar nur $^1/_{15}$ erhalten wird.

Der Einfluß des Wetters auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Öls ist von Jeancard und Satie[2]) sowie von J. Gras[3]) studiert worden.

Obwohl der bittere Orangenbaum besonders in den Mittelmeerländern weit verbreitet ist, werden seine Blüten außerhalb Südfrankreichs selten zur Destillation benutzt. Ab und zu kommen kleine Mengen spanischen Öls in den Handel, auch syrisches, italienisches und algerisches Öl ist gelegentlich einmal aufgetaucht. Derartige, sowie einige Öle andern Ursprungs sind unter „Eigenschaften" aufgeführt worden.

Eigenschaften. Das Neroliöl des Handels, d. h. das bei gleichzeitiger Gewinnung von Orangenblütenwasser erhaltene Öl, ist eine gelbliche, am Licht braunrot werdende, schwach fluorescierende Flüssigkeit von intensivem, höchst angenehmem Geruch nach Orangenblüten und bitterlichem, aromatischem Geschmack. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,881; $\alpha_D + 1°30'$ bis $+9°8'$, in der Regel nicht über $+7°$[4]); $n_{D20°}$ 1,468 bis 1,474; S. Z. bis 1,8; E. Z.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 245.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 605; **25** (1901), 934; **29** (1903), 992.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 42; Oktober **1905**, 51.

[4]) Roure-Bertrand Fils (Berichte April **1910**, 48) machen darauf aufmerksam, daß für Neroli-Extraktöle Linksdrehung charakteristisch ist, während durch Destillation der Orangenblüten mit Wasserdampf rechtsdrehende Öle erhalten werden. Dies Verfahren hat also eine Umkehrung der Drehungsrichtung zur Folge, wenigstens wenn man bei Atmosphärendruck arbeitet, denn bei einer unter vermindertem Druck vorgenommenen Wasserdampfdestillation erhielt die genannte Firma ebenfalls ein linksdrehendes Öl ($\alpha_D - 2°30'$), das übrigens auch im Geruch den Extraktölen sehr ähnlich war. An einem auf dem gewöhnlichen Wege durch Destillation mit Wasserdampf hergestellten Öl aus im Herbst 1909 gepflückten Blüten wurde eine Rechtsdrehung von $+9°8'$ festgestellt, die höchste bisher bei Neroliölen beobachtete Drehung.

19 bis 69; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 1,1 %. (Über die Ausführung der Bestimmung[1]) siehe Bd. I, S. 561.)

Löslich ist das Öl in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Bei weiterem Alkoholzusatz wird die Flüssigkeit trübe, und beim Stehen sammeln sich aus Paraffin bestehende Kristallflitterchen an der Oberfläche an. Die alkoholische Lösung des Neroliöls zeichnet sich durch eine prachtvoll violettblaue Fluorescenz aus, die besonders schön sichtbar wird, wenn man etwas Alkohol auf das Öl schichtet. Bei starker Abkühlung wird das Öl durch Paraffinausscheidung undurchsichtig oder erstarrt unter Umständen sogar zu einer butterartigen Masse.

Um die Eigenschaften zweifellos echter Öle kennen zu lernen, wurden von der Firma Schimmel & Co.[2]) frische Orangenblüten, die zum Transport teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, destilliert und dabei annähernd 0,1 % Öl von den folgenden Konstanten erhalten:

Nr.	$d_{15°}$	α_D	V. Z.	Verhalten im Kältegemisch
1	0,887	inaktiv	41	Butterartig erstarrend.
2	0,881	—	36	Dickflüssig, jedoch nicht fest werdend.
3	0,876	$-0°52'$	21	
4	0,872	$-0°40'$	21	

Das Drehungsvermögen von Nr. 2 konnte wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt werden. Nr. 3 und 4 sind Destillate derselben Blütensendung. Nr. 4 besteht nur aus dem Öl, das sich bei der Destillation direkt in der Vorlage abschied.

Eigenschaften des Orangenblütenwasseröls. Das durch Aussalzen und Ausäthern des Orangenblütenwassers erhaltene Öl hat folgende Eigenschaften[3]): $d_{15°}$ 0,945 bis 0,968; $\alpha_D + 1°47'$ bis $+2°30'$; V. Z. 49 bis 100. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 11,6 bis 16 %.

[1]) G. Laloue (Bull. Soc. chim. IV. 7 [1910], 1101) schlägt vor, das Öl zur Schonung der übrigen Bestandteile statt mit 2 bis 3 Vol. mit 6 Vol. Äther zu verdünnen, die Fällung bei −4° vorzunehmen und das Filtrat mit Eiswasser zu kühlen.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 26 und Oktober 1894, 40.

[3]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 250, 258; 66 (1902), 506.

Eigenschaften des Extraktöls. Extrahiert man Orangenblüten mit Petroläther, destilliert das Öl aus dem Extrakt mit Wasserdampf ab, salzt und äthert das Destillationswasser aus und mischt das nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl mit dem bei der Destillation direkt in der Vorlage abgeschiedenen, so erhält man ein Misch- oder Gesamtöl von folgenden Eigenschaften[1]: d_{15° 0,889 bis 0,929, $\alpha_D - 0^\circ 48'$ bis $-4^\circ 6'$, V. Z. 55 bis 118, Gehalt an Anthranilsäuremethylester 2,7 bis 15 %.

Eigenschaften des Enfleurageöls. d_{15° 0,909; $\alpha_D + 8^\circ 34'$; V. Z. 58,2. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 5,2 %[1]).

Eigenschaften des Pomadeöls. d_{15° 0,913; $\alpha_D - 5^\circ$; V. Z. 78,1; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 9,2 %[2]).

Eigenschaften von nicht in Südfrankreich hergestellten Neroliölen. Obwohl nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch in andern Gegenden einwandsfreie Neroliöle gewonnen werden könnten, so scheinen, wie aus den Eigenschaften der nachstehend aufgeführten Öle hervorgeht, tatsächlich Produkte, die mit den südfranzösischen in Wettbewerb treten könnten, noch kaum hergestellt zu sein. Dies ist wohl hauptsächlich auf die nicht genügende Sorgfalt bei der Auswahl des Destillationsmaterials zurückzuführen. Werden statt der ganz geöffneten Blüten Blütenknospen oder gar Zweige, Blätter und unreife Früchte mit verwendet, so erhält man Öle, die sich mehr oder weniger dem Petitgrainöl nähern.

Die folgenden Öle sind mit wenigen Ausnahmen im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Die hinter der Herkunftsbezeichnung eingeklammerte Zahl bezeichnet die Anzahl der untersuchten Öle.

SPANIEN (7).

d_{15° 0,870 bis 0,885; $\alpha_D + 9^\circ 30'$ bis $+ 29^\circ$; n_{D20° 1,4705 bis 1,4720; S. Z. 0,7 bis 2,0; E. Z. 18 bis 47. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 0,5 %[3]).

---

[1]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* **64** (1901), 250; **66** (1902), 513. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 54. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 48. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 1101.

[2]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* **64** (1901), 250.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.

KALABRIEN UND SIZILIEN (11).

$d_{15°}$ 0,860 bis 0,924; α_D + 2° 54′ bis + 56° 30′; $n_{D20°}$ 1,468 bis 1,474; S. Z. 0,3 bis 1,0; E. Z. 6 bis 127. Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1 Bestimm.) 0,22 %.

VENEZUELA (2).

$d_{15°}$ 0,884 bis 0,887; α_D — 0° 55′ bis — 1° 54′; $n_{D20°}$ 1,463 bis 1,465; S. Z. 1,3 bis 1,9; E. Z. 96 bis 102.

PARAGUAY (1).

$d_{15°}$ 0,9076; α_D + 0° 25′; S. Z. 6,0; E. Z. 72,5.

MAYOTTE (1).

$d_{15°}$ 0,8562; α_D + 46° 2′; $n_{D20°}$ 1,4705; E. Z. 4,6.

ALGERIEN.

$d_{15°}$ 0,8723 bis 0,8768; α_D + 5° 42′ bis + 6° 6′; V. Z. 72 bis 91[1]).

SYRIEN (1).

$d_{15°}$ 0,8758; α_D + 1° 6′; V. Z. 51,5[2]).

Zusammensetzung. Das Neroliöl bietet für den Riechstoffchemiker deshalb ein besonderes Interesse, weil bei ihm zum ersten Mal ein stickstoffhaltiger Körper von ganz hervorragendem Wohlgeruch in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist. Der hohe Wert dieses für die feinere Parfümerie unentbehrlichen Öls hat in neurer Zeit mehrfach zur wissenschaftlichen Untersuchung angeregt, als deren Ergebnis eine große Anzahl verschiedener Körper festgestellt worden sind. Die nachfolgende Zusammenstellung der Bestandteile bezieht sich auf das auf gewöhnliche Weise mit Wasserdampf gewonnene Neroliöl.

l-α-Pinen. (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°[3])).

l-Camphen. Bei der Behandlung der Fraktion vom Sdp. 168 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure erhielten H. Walbaum und O. Hüthig[3]) Isoborneol, das aber statt bei 212°, schon bei 195°

---

[1]) A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **30** (1909), 484. Das Destillationsmaterial bestand größtenteils aus Blütenknospen. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 73.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 26.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 315 bis 325.

schmolz. Auch A. Hesse und O. Zeitschel[1]) gelang es nicht, den Schmelzpunkt des durch den Phthalsäureester gereinigten Isoborneols über 200° hinauszubringen.

Dipenten ist in der von 175 bis 179° (α_D — 1° 6′) siedenden Fraktion durch das Tetrabromid (Smp. 125°[2])) nachgewiesen worden. Früher haben F. Tiemann und F. W. Semmler[3]) aus dem bei 75° (15 mm) siedenden Anteil ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid erhalten und schlossen hieraus auf Limonen. Da sie die Drehung der Fraktion augenscheinlich nicht untersucht haben, so ist das zufällig bei 105° schmelzende Tetrabromid vielleicht unreines Dipententetrabromid gewesen. Will man diese Annahme nicht machen, so müßte das Neroliöl mit Pomeranzenöl verfälscht gewesen sein, da reines Öl nur schwachdrehende Fraktionen liefert, aus denen nicht ohne weiteres Limonentetrabromid zu gewinnen ist.

Decylaldehyd. Aus den von 70 bis 82° (7 bis 8 mm) siedenden Anteilen wurde beim Schütteln mit Bisulfit eine feste Verbindung erhalten, die, mit Alkalicarbonat zersetzt, den Geruch nach Decylaldehyd entwickelte[4]). Derivate konnten nicht dargestellt werden, weshalb der Beweis für die Anwesenheit dieses Körpers streng genommen noch nicht erbracht ist; wahrscheinlich ist sie schon deshalb, weil der Aldehyd in dem nahe verwandten Pomeranzenöl vorkommt.

l-Linalool ist zuerst von Tiemann und Semmler[5]) in dem Öl aufgefunden. Scharf nachgewiesen wurde der Alkohol durch Walbaum und Hüthig[4]) durch die Darstellung seines bei 65° schmelzenden Phenylurethans. Nach Hesse und Zeitschel[6]) enthält das Öl gegen 30 % Linalool, das zum Teil an Säuren gebunden ist.

l-Linalylacetat. Die von 97 bis 104° (15 mm) siedende Fraktion ($d_{20°}$ 0,8972) besteht nach Tiemann und Semmler[5])

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 481 bis 516.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 315 bis 325.

[3]) Berl. Berichte **26** (1893), 2711, Anm.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 315 bis 325.

[5]) Berl. Berichte **26** (1893), 853.

[6]) Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 245 bis 260.

aus Linalylacetat. Sie wurde beim Kochen mit Kali in Essigsäure und Linalool gespalten. Der Nachweis dieses Esters ist später von Hesse und Zeitschel[1]) nochmals geführt worden, weil sie annahmen, daß das von Tiemann und Semmler untersuchte Öl stark mit Petitgrainöl verfälscht gewesen sei, eine Annahme, die aber, wie Walbaum und Hüthig eingehend begründeten, nicht zutreffend ist.

Phenyläthylalkohol. Der zuerst von Hesse und Zeitschel[1]) im Orangenblütenwasseröl aufgefundene Phenyläthylalkohol ist von Walbaum und Hüthig auch im Neroliöl selbst nachgewiesen (Oxydation zu Phenylessigsäure) worden.

α-Terpineol. (Smp. über 33°, Terpinylphenylurethan, Smp. 112°)[2])[3]).

Nerol. Dieser bis dahin unbekannte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist von Hesse und Zeitschel[3]) im Neroliöl entdeckt worden. Er siedet etwas niedriger als Geraniol, verbindet sich aber nicht mit Chlorcalcium und kann deshalb auf diese Weise von ihm getrennt werden. Sein Diphenylurethan schmilzt nicht, wie Hesse und Zeitschel angeben, bei 73 bis 75°, sondern schon bei 52 bis 53°. Nerol ist in dem Öl frei und als Acetat enthalten. Über seine Eigenschaften siehe Bd. I, S. 379.

Geraniol ist zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl aufgefunden, aber erst von Hesse und Zeitschel durch die Oxydation zu Citral (Citrylidencyanessigsäure, Smp. 122°) endgültig nachgewiesen worden.

Jasmon. Die Anwesenheit dieses, ursprünglich von A. Hesse[4]) im Jasminöl entdeckten Ketons im Neroliöl ist wahrscheinlich, denn aus der entsprechenden Fraktion wurde ein von 200 bis 204° schmelzendes Semicarbazon erhalten[5]).

Nerolidol. Die hochsiedenden Anteile enthalten, wie Hesse und Zeitschel gefunden haben, einen bis dahin unbekannten Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, das Nerolidol (Vgl. Bd. I, S. 416). Er ist identisch mit Peruviol und durch ein bei 37 bis 38°

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245 bis 260.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 481 bis 516.

[4]) Berl. Berichte 32 (1899), 2619.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 56.

schmelzendes Phenylurethan gekennzeichnet, das sich aber erst nach mehrwöchigem Stehen mit Phenylisocyanat bildet[1]).

Farnesol, das noch höher als Nerolidol siedet, wurde aus dem Neroliöl von Schimmel & Co.[1]) durch Behandeln der oberhalb 127° (4 bis 5 mm) überdestillierenden Fraktion mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid isoliert und durch seine Konstanten sowie durch Überführung in Farnesal (Semicarbazon, Smp. 127 bis 132°, statt 133 bis 135°)[2]) gekennzeichnet.

Paraffin. Das Stearopten des Orangenblütenöls, auch Nerolicampher oder Aurade genannt, wurde zuerst von Boullay[3]) aufgefunden. Es ist eins der in fast allen Blütenölen vorkommenden Paraffine und im reinen Zustand vollkommen geruch- und geschmacklos. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55°[4]).

Säuren. Von Säuren enthält das Neroliöl außer der schon mehrfach erwähnten Essigsäure Phenylessigsäure[5])[6]), die in größeren Mengen im Wasseröl vorkommt, Benzoesäure[6]) sowie Spuren von Palmitinsäure[5]). Alle diese Säuren sind ursprünglich wohl als Ester der Alkohole vorhanden.

Phenole sind ebenfalls in Spuren anwesend[5]).

Anthranilsäuremethylester. Die wichtigste Rolle bei der Bildung des Orangenblütenaromas spielt der in geringer Menge in dem Öl vorkommende Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1894 im Laboratorium von Schimmel & Co. darin aufgefunden worden ist[7]). Durch die Gegenwart dieses Körpers wird die Fluorescenz des Öls bedingt.

Anthranilsäuremethylester $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$ siedet unter 14 mm Druck bei 132°, schmilzt bei 25° und hat bei 15°, im überschmolzenen Zustand, das spez. Gewicht 1,168. Der Ge-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 71.

[2]) Vgl. M. Kerschbaum, Berl. Berichte **46** (1913), 1732.

[3]) Journ. de Pharm. **14** (1828), 497. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **19**, I. (1829), 227.

[4]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. II. Aufl. London 1879, p. 127. — E. u. H. Erdmann, Berl. Berichte **32** (1899), 1214, Anm.

[5]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1912), 481 bis 516.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 315 bis 325.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 35. — H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **59** (1899), 350.

ruch ist im unverdünnten Zustand unangenehm und erinnert erst in großer Verdünnung an den Duft der Orangenblüte.

Mehrere Wochen später als der Bericht von Schimmel & Co. und die Arbeit von Walbaum erschien eine Veröffentlichung, in der E. und H. Erdmann[1]) die wissenschaftliche Priorität der Entdeckung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl für sich in Anspruch nahmen.

Auf eine Zurückweisung von H. Walbaum[2]) kamen dann E. und H. Erdmann[3]) aufs neue auf diesen Gegenstand zurück und suchten ihre wissenschaftliche Priorität durch eine Patentanmeldung, E. 5958, in welcher das Vorkommen des Anthranilsäureesters im Neroliöl ohne jeden analytischen Beleg erwähnt wird, zu beweisen. Diese Patentschrift ist nun aber erst am 5. Juli 1900, mithin 15 Monate später als die erste Publikation von H. Walbaum veröffentlicht worden. Es ist also die Arbeit von H. Walbaum früher in die Öffentlichkeit gebracht worden, als sämtliche Mitteilungen der Herren Erdmann über diesen Gegenstand.

Indol, ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des Öls, ist zuerst von P. Engels[4]) in der Nerolipomade, später von Hesse und Zeitschel in dem Öl selbst gefunden worden.

Pyrrol und Pyrrolderivate, die H. und E. Erdmann[5]) im Neroliöl angetroffen haben, scheinen nach Schimmel & Co.[6]) und nach Hesse und Zeitschel in echten, unverfälschten Neroli-

---

[1]) Berl. Berichte 32 (1899), 1213.

[2]) *Ibidem* 32 (1899), 1512.

[3]) *Ibidem* 33 (1900), 2061. In einer Fußnote machen E. u. H. Erdmann mir den Vorwurf, daß ich in der I. Auflage dieses Buches ihre Abhandlung über das Neroliöl „einfach totgeschwiegen" hätte. Die von mir angeblich totgeschwiegene Abhandlung ist in dem am 15. Mai 1899 ausgegebenen Heft der Berl. Berichte erschienen. Die letzte Korrektur des Bogens 40 der vorigen Auflage war bereits am 4. Mai 1899 von mir der Druckerei übergeben worden und der Reindruck des Bogens war am 14. Mai fertiggestellt. Es war mir deshalb unmöglich, die einige Tage später zu meiner Kenntnis gekommene Arbeit zu berücksichtigen, was ich lebhaft bedauerte, denn ich hätte sonst Gelegenheit gehabt, schon damals die unberechtigten Erdmannschen Prioritätsansprüche zurückzuweisen.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 504.

[5]) Berl. Berichte 32 (1899), 1217.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60.

ölen nicht vorzukommen. Wahrscheinlich ist das Eintreten der Pyrrolreaktion (kirschrote Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans durch die Dämpfe der zuerst überdestillierenden Ölanteile) auf eine Verfälschung mit Petitgrainöl zurückzuführen.

Am Schluß ihrer II. Abhandlung über das Neroliöl geben Hesse und Zeitschel eine Zusammenstellung der Bestandteile des Öls unter Angabe der ungefähren Mengenverhältnisse. Sie sei in etwas abgeänderter Form, die auch die neuern Untersuchungen berücksichtigt, hier wiedergegeben.

Zusammensetzung des Neroliöls.

Bestandteile.		Ungefähre Menge in %.
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen	35 %
	2. Camphen	
	3. Dipenten	
	4. Paraffin C_{27}	
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool	30 %
	6. l-Linalylacetat	7 %
	7. d-Terpineol	2 %
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4 %
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4 %
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol	6 %
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester	0,6 %
	14. Indol	unter 0,1 %
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Sonstige Bestandteile, harzige Produkte und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoesäure, Jasmon und Farnesol	11,2 %

Im Orangenblütenwasseröl finden sich auch alle die erwähnten Verbindungen, nur in einem andern Verhältnis. Die in Wasser leichter löslichen Anteile, die Alkohole und der Anthranilsäuremethylester sind im Wasseröl in einem höheren Prozentsatz enthalten als im Neroliöl; die schwerer löslichen, wie die Terpenalkoholester, treten hingegen im Wasseröl bedeutend zurück. Vielleicht enthält letzteres auch Phenylessigsäurenitril sowie eine stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 159°[1]).

[1]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.*

Das Orangenblütenextraktöl enthält nach Schimmel & Co.[1]) außer den im destillierten Öl gefundenen Körpern: Spuren von Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214°), eine stark nikotinartig riechende, basische Substanz, die oberhalb 110° (6 mm) siedet und einen stickstoffhaltigen Körper, der beim Verseifen des Öls in Ammoniak und Phenylessigsäure zerfällt, und der mit großer Wahrscheinlichkeit als Phenylessigsäurenitril anzusprechen ist. Auch die von Hesse und Zeitschel im Wasseröl angetroffene Stickstoff enthaltende Substanz vom Smp. 159° ist aus dem Extraktöl gewonnen worden. Endlich ist darin auch ein jasminartig riechendes Keton, wahrscheinlich Jasmon (Semicarbazon, Smp. 204 bis 205°), enthalten.

Prüfung. Die häufigsten und gefährlichsten Verfälschungsmittel sind Bergamottöl und Petitgrainöl. Da diese als Hauptbestandteile dieselben Körper wie das Neroliöl — Linalool und Linalylacetat — enthalten, so ist der Nachweis kleiner Mengen nicht möglich. Größere Zusätze bewirken die Erhöhung des spez. Gewichts und des Estergehalts, der beim reinen Neroliöl 7 bis 24 % (V. Z. 20 bis 69), bei Bergamottöl 34 bis 45 (V. Z. 97 bis 130), bei Petitgrainöl 37 bis 57 % (V. Z. 106 bis 163) beträgt. Orangenblütenöle, die bei der Verseifung eine höhere Verseifungszahl als 70 aufweisen, sind daher als verdächtig zurückzuweisen.

Nicht selten werden aber auch Gemische von mehr oder weniger verseiftem Petitgrainöl, Bergamottöl und Pomeranzenöl direkt dem Blütenmaterial vor der Destillation zugefügt. In diesem Fall würde der Nachweis von Limonen als ein Beweis für die Fälschung anzusehen sein.

Man hat die Eigenschaft des Neroliöls, im Kältegemisch Paraffin abzuscheiden, zu seiner Prüfung verwertet, was nicht ohne Berechtigung ist, da Zusätze paraffinfreier Öle den relativen Paraffingehalt soweit vermindern können, daß eine Ausscheidung im Kältegemisch nicht mehr stattfindet. Hierbei ist nur zu berücksichtigen, daß auch unverfälschte Öle unter Umständen arm an Paraffin sein können. Wenn nämlich zur Zeit der Ernte ein großes Blütenmaterial schnell zu bewältigen ist, so kommt es vor, daß die Destillation nicht bis zur vollständigen Erschöpfung

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 52.

getrieben wird und daß von dem schwerflüchtigen Paraffin weniger als sonst in das Öl gelangt. Im übrigen ist man bei der Prüfung auf die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften mit denen guter Öle, besonders aber auch auf die Nase angewiesen.

432. Süßes Orangenblütenöl.

Oleum Aurantii florum dulce. — Essence de Néroli Portugal. — Oil of Neroli Portugal.

Herkunft. Süßes Orangenblütenöl, Néroli Portugal oder süßes Pomeranzenblütenöl, d. h. aus den Blüten der süßen Pomeranze destilliertes Öl, kommt im reinen Zustande kaum in den Handel. Die unter den obigen Bezeichnungen verkaufte Ware ist fast stets ein Gemisch verschiedener Aurantiaceenöle.

Eigenschaften. Für eine wissenschaftliche Untersuchung ist von E. Theulier[1]) ein Öl in Südfrankreich dargestellt worden. Das durch einfache Destillation ohne Kohobation gewonnene Öl war von dunkelgelber Farbe und einem nicht an den des gewöhnlichen Neroliöls erinnernden Geruch. Das spezifische Gewicht bei 23° war 0,860, die optische Drehung + 29° 30′, der Estergehalt betrug 6,35 %. Mit 90 %igem Alkohol gab das Öl eine seidenartige Trübung; in der Kälte schied es ein Paraffin vom Schmelzpunkt 55° aus.

Ein der Firma Schimmel & Co.[2]) aus Südfrankreich übersandtes Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8686, α_D + 45° 16′, $n_{D20°}$ 1,47352, S. Z. 1,8, E. Z. 16,7, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, von 5 Vol. ab trat Opalescenz ein.

Ein in Deutschland aus frischen Blüten der spanischen süßen Orange, *Citrus Aurantium* Risso, destilliertes Öl[3]) hatte ganz andre Eigenschaften. Der Transport der zur Destillation verwandten Blüten war in eisernen Fässern, aus denen nach der Füllung die Luft ausgepumpt worden war, bewerkstelligt worden. Erhalten wurde 0,154 % Öl vom spez. Gewicht 0,893 bei 15° und dem Drehungswinkel α_D + 16° 8′.

[1]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 278.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 81.

[3]) *Ibidem* Oktober 1889, 38.

Ein direkt in Spanien gewonnenes Öl[1]) verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,8571, α_D + 42° 47', $n_{D20°}$ 1,47274, S. Z. 1,6, E. Z. 6,8. Nicht löslich in 80 %igem, leicht löslich in 90 %igem Alkohol unter Fluorescenz und minimaler Paraffinabscheidung.

Ein ebenfalls von Schimmel & Co. untersuchtes Öl derselben Herkunft hatte folgende Kennzahlen: $d_{15°}$ 0,8746, α_D + 43° 22', $n_{D20°}$ 1,47450, S. Z. 3,7, E. Z. 16,7, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab Opalescenz.

Die Eigenschaften eines algerischen Öls führt A. Chapus[2]) auf. $d_{15°}$ 0,8731; α_D + 26° 15'; Estergehalt (berechnet als Linalylacetat) 34,18 %.

Zusammensetzung. Das von Theulier[3]) untersuchte Öl destillierte zwischen 160 und 233° und schien in erheblicher Menge höher siedende Terpene zu enthalten. Es gelang der Nachweis von d-Camphen durch das daraus gebildete Isoborneol vom Schmelzpunkt 212°, von d-Limonen durch das bei 105° schmelzende Limonentetrabromid, von d-Linalool durch die bei 198,5° schmelzende Döbnersche Verbindung des Citrals, das durch Oxydation der für Linalool in Betracht kommenden Fraktion erhalten wurde. Die oberhalb Linalool siedenden Anteile des Öls wurden nicht untersucht. Anthranilsäuremethylester enthielt das Öl nicht. Dieser Ester ist jedoch in einem spanischen Öl, und zwar zu 0,3 % gefunden und durch seine Benzoylverbindung (Smp. 100 bis 102°) sowie durch die Pikrinsäureverbindung (Smp. 105 bis 106°) gekennzeichnet worden[1]).

433. Süßes Orangenblätteröl.

Zwei in Südfrankreich aus Blättern des süßen Orangenbaums destillierte Öle (Petitgrain Portugal) hatten folgende Eigenschaften[4]): $d_{15°}$ 0,8602 und 0,8584, α_D + 56° 46' und + 53° 52'.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 81.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. 30 (1909), 484.

[3]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 278.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1904, 35 und Oktober 1910, 42.

Bei einem algerischen Öl wurde festgestellt[1]: $d_{15°}$ 0,8705, α_D + 21° 33', Estergehalt (als Linalylacetat) 21,6 %. Das Öl enthält[2]) d-Camphen (Isoborneol, Smp. 212°) Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Linalool (?), Citral (etwa 4 %; Naphthocinchoninsäure, Smp. 197°) und Geraniol (ca. 12 %; Chlorcalciumverbindung).

434. Petitgrainöl.

Oleum Petitgrain. — Essence de Petitgrain. — Oil of Petitgrain.

Herkunft und Gewinnung. Petitgrainöl wird aus den Blättern und Zweigen der bittern Pomeranze, *Citrus Bigaradia* Risso, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Manchmal werden auch die an den Zweigen hängenden Früchte mitdestilliert. Früher wurde das Öl hauptsächlich in Südfrankreich hergestellt. In Paraguay ist die Destillation des Öls von dem französischen Botaniker Balanza, der im Jahre 1873 dorthin kam, eingerichtet worden. Die anfangs geringe Qualität der dort erzeugten Ware verbesserte sich im Laufe der Jahre so sehr, daß jetzt das südamerikanische Öl wegen seiner größeren Zuverlässigkeit und Gleichmäßigkeit allgemein dem oft verfälschten französischen vorgezogen wird.

In Südfrankreich werden hauptsächlich die bei dem Beschneiden der bittern Orangenbäume abfallenden Blätter und Zweige destilliert[3]).

Nach den aus Paraguay vorliegenden Berichten wird dort Raubbau der schlimmsten Art getrieben, der bereits zu einer vollständigen Vernichtung der *„Manchones"*, wie das aus Orangenbäumen bestehende Unterholz genannt wird, auf weiten Strecken geführt hat[4]). R. von Fischer-Treuenfeld schreibt darüber in seinem Werke „Paraguay in Wort und Bild"[4])[5]):

„Obwohl wildwachsende Orangenwälder noch zahlreich vorhanden sind, so liegen sie heute bereits infolge des vernichtenden

[1]) A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 30 (1909), 484.
[2]) G. Litterer, Bull. Soc. chim. III. 33 (1905), 1079.
[3]) L. Mazuyer, Americ. Perfumer 4 (1909), 106, 127.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 48.
[5]) II. Aufl. Berlin 1906, S. 187.

Erntesystems entfernt von bewohnten Orten. Es wird während des ganzen Jahres geerntet, hauptsächlich aber von Oktober bis April. Die Bäume werden etwa 5 cm über der Erde abgehauen und die Blätter und jungen Früchte zusammen an Ort und Stelle destilliert, wobei das Holz zum Heizen der Apparate dient. Indolenz und Vandalismus haben so zur Vernichtung ausgedehnter Orangenwälder geführt; neuerdings sind die Behörden bemüht, das Fällen der Bäume zu verhindern und die Ernten gesetzlich zu regeln. Die Preise der Essenzen sind daher gestiegen und es wird immer schwerer, das Produkt zu beschaffen".

Die Anzahl der Petitgrainöl erzeugenden Betriebe wurde i. J. 1909 auf 30 geschätzt[1]), und zwar waren es 20 in Jaguaron[2]), 4 in Ita, 3 in San José de la Cordillera, 1 in Itacuruby und 2 in Nemby, die zusammen ungefähr 2600 bis 3000 kg monatlich oder etwa 36000 kg jährlich liefern konnten. Der Markt für Petitgrainöl ist Asuncion.

Die Fabriken sind einfach eingerichtet; durch die Orangenpflanzungen fließt ein Bach, und in einer mit Palmenblättern bedeckten Hütte steht ein Ofen, der mit Holz geheizt wird. Der Destillationsapparat besteht aus einem Dampfkessel, in dem der Druck eine Atmosphäre nicht übersteigt, und aus einer großen Blase für das Pflanzenmaterial. Die Dämpfe passieren ein schlangenförmig gewundenes Kühlrohr, das vom oberen Teil des Behälters ausgeht; das Destillat wird in Florentiner Flaschen aufgefangen. Eine Destillation dauert 36 Stunden; die Ausbeute beträgt 0,33 bis 0,4 %[3]), die Tagesproduktion 3 bis 4 l Öl, das für den Transport in speziell dazu angefertigte 2 bis 3 kg fassende Blechbüchsen eingefüllt wird, die sofort zugelötet werden.

Über die Ausfuhr von Petitgrainöl aus Paraguay finden wir folgende Zahlenangaben:

---

[1]) Le Messager de Sao Paolo vom 9. 7. 1909; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 84.

[2]) Vgl. auch Chemist and Druggist **51** (1897), 110.

[3]) E. Charabot u. L. Pillet (Bull. Soc. chim. III. **19** [1898], 853; **21** [1899], 74) berichten über bedeutend geringere Ausbeuten; sie erhielten nur 0,133 bis 0,184 %.

	1899[1])	1900[1])	1901[1])	1902[1])	1903[1])
	6106 kg	9545 kg	17834 kg	19436 kg	25176 kg
Wert:	ℳ 48848.—	ℳ 76360.—	ℳ 107000.—	ℳ 116616.—	ℳ 146531.—

1906[2])	1907[3])	1908[3])	1909[3])
9698 kg	10872 kg	30274 kg	31000 kg

Eigenschaften. Der Geruch des Paraguay-Petitgrainöls ist dem des Neroliöls ähnlich, jedoch viel weniger fein, der Geschmack aromatisch und etwas bitter, die Farbe gelblich. $d_{15°}$ 0,886 bis 0,900; α_D + 5 bis — 2° 45′; $n_{D20°}$ 1,459 bis 1,464; S. Z. bis 2; E. Z. 106 bis 163 = 37 bis 57 % Linalylacetat. Löslich in 1 bis 1,5 Vol. u. m. 80%igen Alkohols; die verdünnte Lösung bisweilen opalisierend. Die meisten Öle lösen sich auch schon in 2 bis 4 Vol. 70%igen Alkohols, oft allerdings mit Opalescenz bis Trübung.

Bei geringerem spezifischem Gewicht und stärkerer Rechtsdrehung sind die Öle meist ärmer an Linalylacetat und dann minderwertig[4]), doch sind auch wiederholt Öle vorgekommen, die trotz der erwähnten Abweichungen normalen Estergehalt aufwiesen. Es wurde bei einem Gehalt von 37 bis 46 % Linalylacetat beobachtet: $d_{15°}$ bis herab zu 0,883 und α_D + 5° 10′ bis + 11° 3′. In vereinzelten Fällen wichen diese Öle lediglich durch stärkere Rechtsdrehung von der Norm ab (z. B. $d_{15°}$ 0,8907; α_D + 7° 48′; 39,7 % Ester; trübe löslich in ca. 5 Vol. u. m. 70%igen Alkohols, löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols). Wahrscheinlich hängen diese Abweichungen in erster Linie mit der Auswahl des Destillationsmaterials zusammen, obwohl auch ungünstige Witterungsverhältnisse dafür verantwortlich gemacht werden.

Acht verschiedene, aus Blättern der bitteren Orange von E. Charabot und L. Pillet[5]) in Cannes destillierte Petitgrainöle hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8910 bis 0,8937, α_D — 4° 45′ bis — 6° 15′. Löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Der Estergehalt schwankte von 51,5 bis 69,6 %.

---

[1]) v. Fischer-Treuenfeld *loc. cit.* S. 304.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 90.

[3]) *Ibidem* Oktober **1910**, 74.

[4]) *Ibidem* Oktober **1910**, 75.

[5]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 853; **21** (1899), 74.

Roure-Bertrand Fils[1]) fanden bei einem selbstdestillierten Öl: $d_{15°}$ 0,8980, α_D — 4° 20′, V. Z. 161,4, E. Z. nach Actlg. 203,0, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Eigenschaften von Petitgrainölen verschiedener Herkunft.

Herkunftsland	$d_{15°}$	α_D	S. Z.	E. Z.	% Ester
Kalabrien	0,8746	+ 18°	0,5	75,4	26,3
Spanien	0,8849	+ 8° 25′	—	81,7	28,6
Komoren	0,8664	+ 42° 45′	1,8	31,0	10,9
Jamaica[2])	0,8846	— 6° 30′	—	82,0	28,7
Westindien . . .	0,8531	+ 43° 36′	1,2	6,1	2,1
Südamerika[3]) . . .	0,887	+ 2°	—	—	36,5
Syrien[4])	0,8857	— 3° 24′	—	—	27,1

Der Einfluß der Witterung auf die Bildung und Zusammensetzung des Petitgrainöls ist von Jeancard und Satie[5]) für die Jahre 1901 bis 1903 untersucht worden.

Zusammensetzung. Pyrrol und Furfurol. Die Dämpfe des bei der Destillation zuerst übergehenden Ölanteils färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot[6]), eine Reaktion, die auf Pyrrolverbindungen schließen läßt[7]). Außerdem enthalten die niedrigst siedenden Anteile Furfurol (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin)[7]).

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 42.

[2]) Es ist dies augenscheinlich dasselbe Öl, über das das Imperial Institute in London (Bull. Imp. Inst. 11 [1913], 437) berichtet und das die Konstanten zeigte: $d_{15°}$ 0,8884, α_D — 6° 45′, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 31,6 % freie und 55,65 % veresterte Alkohole. Schimmel & Co. (Bericht April 1914, 78) äußern sich über das Öl folgendermaßen: „Bemerkenswert ist die verhältnismäßig starke Linksdrehung, denn bei der größtenteils aus Paraguay stammenden Handelsware liegt die Drehung zwischen + 5° und — 2° 43′. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß das Destillationsmaterial hauptsächlich aus Blättern bestand, wenigstens haben vor Jahren von Charabot und Pillet (Bull. Soc. chim. III. 21 [1899], 74) ausgeführte Versuche gezeigt, daß man aus Blättern der bitteren Orange stärker linksdrehende Öle erhält."

[3]) J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. 72 (1904), 217.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 26.

[5]) Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 1089.

[6]) H. u. E. Erdmann, Berl. Berichte 32 (1899), 1217.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 66.

Camphen. Beim Behandeln der Fraktion 160 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure trat der Geruch nach Isoborneol auf; Kristalle dieser Verbindung konnten nicht erhalten werden[1]).

β-Pinen. Die Fraktion vom Sdp. 167 bis 170° ($d_{15°}$ 0,8474; α_D — 7° 10′), mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, lieferte in guter Ausbeute das in glänzenden Blättchen kristallisierende Natriumsalz der Nopinsäure, aus dem durch Zerlegen mit Schwefelsäure die Nopinsäure vom Smp. 126 bis 127° gewonnen wurde. Zum weitern Nachweis diente die Darstellung des Nopinons aus der Nopinsäure, das sich mit Benzaldehyd leicht zu der Benzylidenverbindung $C_9H_{12}O:CHC_6H_5$ vom Smp. 107° kondensieren ließ[2]).

Dipenten und Limonen. Walbaum und Hüthig[1]) wiesen Dipenten durch das Tetrabromid (Smp. 125°) nach, während nach F. Tiemann und F. W. Semmler[3]) Limonen in dem Öl enthalten ist. E. Charabot und L. Pillet[4]) haben gefunden, daß das nur aus Blättern und Zweigen destillierte Petitgrainöl kein Limonen enthält, daß also das manchmal anwesende d-Limonen von den mitverarbeiteten kleinen Früchten herrührt.

l-Linalool, das sowohl frei als auch als Ester vorhanden ist, wurde zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl nachgewiesen. Dieser Befund ist später von Walbaum und Hüthig durch Darstellung des bis dahin unbekannten, bei 65° schmelzenden Phenylurethans des Linalools bestätigt worden.

d-α-Terpineol. (Smp. 34°; Phenylurethan, Smp. 112°)[1]).

Nerol. H. von Soden und O. Zeitschel[5]) fanden im Petitgrainöl etwa 2% dieses Alkohols.

Geraniol ist frei und als Acetat zugegen[6]). (Diphenylurethan, Smp. 82°; Analyse des Silbersalzes der Säure)[1]).

Die höchst siedenden Anteile des Petitgrainöls enthalten nicht näher untersuchte Sesquiterpene[3]). Die blaue Fluorescenz

---

[1]) H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1902), 321. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 77.

[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 1186.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 74.

[5]) Berl. Berichte **36** (1903), 265. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 58.

[6]) J. Passy, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 519.

des Öls rührt höchstwahrscheinlich von Anthranilsäuremethylester her[1]). Durch Ausschütteln der um 200° siedenden Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure erhielten Walbaum und Hüthig Spuren eines stark basisch riechenden, wahrscheinlich den charakteristischen Petitgraingeruch bedingenden Öls.

Verfälschung und Prüfung. Petitgrainöl wird mit Pomeranzenöl, Citronenöl und Terpentinöl[2]) verfälscht. Diese Zusätze sind leicht zu erkennen durch die Erniedrigung des spez. Gewichts, Verminderung der Verseifungszahl und der Löslichkeit, und endlich durch die Veränderung des Drehungsvermögens.

Von andern, schwieriger zu entdeckenden Verfälschungen sind beobachtet worden solche mit Äthyltartrat[3]), Ölsäure[3]) sowie mit Terpinylacetat[4]).

435. Öl aus unreifen Pomeranzen.

H. Haensel[5]) erhielt aus unreifen, bittern sizilianischen Pomeranzen bei der Destillation 0,712 % (α_D ca. + 49°) und aus spanischen 0,372 % (α_D ca. + 58°) Öl. Das Öl enthält ziemliche Mengen einer Pyrrolverbindung, sodaß sich, auch ohne Fraktionierung, ein in die Dämpfe getauchter, mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan blaurot färbt[6]). Der Hauptbestandteil des Öls ist Limonen[5]).

436. Öl von Citrus hystrix.

ÖL DER FRUCHTSCHALEN.

Ein in Buitenzorg aus den Fruchtschalen der *„Djeroek poeroet"* (*Citrus Hystrix* DC.; *C. Papedia* Miq.) in einer Ausbeute von 4 % destilliertes Öl zeigte die Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,942, $\alpha + 9°$. Es enthielt 40 % Citral[7]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[2]) Vgl. *Ibidem* April **1908**, 78.

[3]) E. J. Parry, Chemist and Druggist **75** (1909), 410.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 90. Über den Nachweis von Terpinylacetat siehe unter Bergamottöl, S. 73.

[5]) Pharm. Ztg. **51** (1906), 352.

[6]) E. u. H. Erdmann, Berl. Berichte **32** (1899), 1217.

[7]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1909**, 64; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 50.

Ein Muster, das Dr. de Jong aus Buitenzorg der Firma Schimmel & Co. gegeben hatte, war offenbar mit diesem Öl identisch, aber inzwischen stark verharzt, wie vor allem aus dem bedeutend höheren spezifischen Gewicht hervorgeht: $d_{15°}$ 0,9654, $\alpha_D + 7° 18'$, $n_{D20°}$ 1,48277, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Das blaßgelbe Öl roch citronenartig.

ÖL DER BLÄTTER.

Nach B. T. Brooks[1]) liefern die Blätter nicht mehr als 0,08 % ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,9150, $\alpha_D - 10,50°$, $n_{D30°}$ 1,4650, V. Z. 50,2. Es riecht ähnlich wie das Pompelmusblätteröl.

437. Öl von Citrus trifoliata.

Ein chinesisches Neroliöl, das aus den Blüten von *Citrus trifoliata* L. (*C. triptera* Desf.; *Aegle sepiaria* DC.) gewonnen sein soll, beschreiben J. C. Umney und C. T. Bennett[2]).

Das gelbbraune Öl roch eigentümlich süßlich, zeigte sehr schwache blaue Fluorescenz und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,850, $\alpha_D + 35°$; sein Estergehalt betrug 4,97 % (als Linalylacetat berechnet), sein Gesamtalkoholgehalt 25,17 % (berechnet als Linalool). Nach Angabe der Verfasser enthält das Öl Limonen, Camphen, Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester und ein Paraffin; wie der Nachweis dieser Körper geführt worden ist, wird nicht mitgeteilt.

438. Öl von Citrus reticulata.

Nach Brooks[3]) läßt sich auf den Philippinen aus den Schalen der dort *„Naranjita"* genannten Früchte von *Citrus reticulata* Blanco ein Öl gewinnen, das fast identisch mit dem italienischen Orangenöl ist. *Citrus reticulata* wird gewöhnlich als synonym mit *C. Aurantium* L. betrachtet, doch ist dies, wie Brooks meint, nicht richtig. Das aus den grünen Schalen gepreßte Öl zeigte die Eigenschaften: $\alpha_{D30°}$ 90,85° (+?), $n_{D30°}$ 1,4700,

[1]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 349.
[2]) Pharmaceutical Journ. 69 (1902), 146.
[3]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 345.

E. Z. 8,0, Verdampfungsrückstand 2,25 bis 2,4 %. Es enthielt ca. 92 % Limonen, ca. 0,3 % eines wachsartigen Stearoptens vom Smp. 116 bis 117°, 0,5 % einer Säure (vielleicht Butter- oder Caprylsäure), sowie Spuren eines Phenols.

Eine andre auf den Philippinen angebaute *Citrus*-Art ist *Citrus Aurantium* Blanco (vielleicht synonym mit *C. Aurantium* L.), deren Früchte „*Cajel*“ genannt werden. Für die Ölgewinnung sind diese nicht geeignet, da die Ausbeute zu klein ist. Das Öl hat die Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,8390, n_D 1,4675, V. Z. 8,5.

Die botanische Stellung der beiden *Citrus*-Arten ist noch näher festzustellen.

439. Westindisches Sandelholzöl.

Oleum Santali ex India occidentali. — Essence de bois de Santal des Indes Occidentales. — Oil of West Indian Sandal Wood.

Herkunft. Die Stammpflanze des westindischen Sandelholzes war vor nicht allzulanger Zeit noch unbekannt. Durch das Studium des Holzes und der Blätter waren E. M. Holmes, W. Kirkby und A. Petersen zu dem Schluß gekommen, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehören müsse, keinesfalls aber zur Familie der *Santalaceae* zu zählen sei[1]). Genaueres konnte wegen Mangels an Blüten nicht festgestellt werden. Einer Anregung des Herrn Holmes in London folgend, gelang es im Jahre 1898 der Firma Schimmel & Co., aus Puerto Cabello in Venezuela, von wo aus das Holz in den Handel kommt, blühende Zweige des Baumes zu beschaffen. Bei der Untersuchung fand Holmes, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehöre und glaubte, eine bisher unbekannte Art, die er *Schimmelia oleifera*[2]) nannte, annehmen zu müssen. Später schloß er sich jedoch der Ansicht von Dr. Urban in Berlin an, der die Pflanze als *Amyris balsamifera* L. bestimmte. Der Irrtum war veranlaßt worden durch den Umstand, daß die Gattung *Amyris* bisher von den englischen Botanikern zur Familie der *Burseraceae* gerechnet wurde, während man sie in Deutschland, und zwar nach Holmes Ansicht mit vollem Recht, zu den *Rutaceae* zählt. Da nun in

---

[1]) Pharmaceutical Journ. III. **16** (1886), 757, 821, 1065.

[2]) *Ibidem* **62** (1899), 53, 137, 205.

der englischen botanischen Literatur keine Art der Rutaceen der Beschreibung der westindischen Sandelholzpflanze entsprach, so hatte sie Holmes für eine neue Art angesprochen.

Das Holz, das keine Ähnlichkeit mit dem ostindischen Sandelholz hat, besteht aus daumen- bis armdicken Knüppeln. Es ist weiß und hart und mit einer grauen Rinde bedeckt. Der anatomische Bau des Holzes ist von Petersen und von Kirkby[1]) studiert und beschrieben worden.

Das gut zerkleinerte Holz gibt bei der Destillation 1,5 bis 3,5 % Öl.

Eigenschaften. Dickes, zähes Öl von schwachem, wenig angenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,950 bis 0,970; $\alpha_D + 19$ bis $+29°$, selten niedriger; $n_{D20°}$ 1,508 bis 1,513; S. Z. bis 3,0; E. Z. bis 6,0; E. Z. nach Actlg. 66 bis 125, entsprechend 27 bis 55 % Amyrol ($C_{15}H_{26}O$). Die Verseifung des acetylierten Öls muß mit einem großen Überschuß von Alkali erfolgen; ihre Dauer betrage 2 Stunden, da bei kürzerer Verseifung richtige Zahlen nicht erhalten werden. Löslich in 1 Vol. oder auch weniger 90 %igem, manchmal auch schon in 2 bis 10 Vol. 80 %igem Alkohol.

Zusammensetzung. W. Dulière[2]) hatte nach dem Kochen des Öls mit Essigsäureanhydrid eine Verseifungszahl gefunden, die einem Gehalt von 41,93 % an einem Alkohol $C_{15}H_{26}O$ entsprach. Daraufhin ist der Alkohol von H. von Soden[3]) isoliert und Amyrol genannt worden. Er bildet eine fast farblose, zähe Flüssigkeit, die sich in 3 bis 3½ Teilen 70 %igen Alkohols klar auflöst. $d_{15°}$ 0,980 bis 0,982; $\alpha_D + 27°$. Siedepunkt bei 748 mm Druck 299 bis 301°, bei 11 mm Druck 151 bis 152°.

Mit Phthalsäureanhydrid läßt sich Amyrol nicht verestern, weil es unter Wasserabspaltung zersetzt wird, ebensowenig verläuft die Acetylierung quantitativ.

Später haben H. von Soden und W. Rojahn[4]) gefunden, daß das Amyrol kein einheitlicher Körper ist, sondern daß es sich durch oft wiederholtes Fraktionieren in verschiedene Alkohole trennen läßt. Die höher siedende, in größerer Menge vorhandene,

[1]) Pharmaceutical Journ. III. 16 (1886), 757, 821, 1065.

[2]) Bull. de l'académie roy. de méd. de Belgique IV. 11 (1897), 768.

[3]) Pharm. Ztg. 45 (1900), 229.

[4]) *Ibidem* 878.

sehr dickflüssige Verbindung hat einen schwachen, eigentümlichen, aromatischen Geruch und nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}OH$. $d_{15°}$ etwa 0,987; α_D etwa + 36°; Sdp. 299°. Durch Mineralsäuren oder andre wasserabspaltende Mittel wird ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ erhalten. Der niedriger siedende Alkohol scheint die Formel $C_{15}H_{23}OH$ zu besitzen und optisch inaktiv zu sein.

Die beim Verseifen des ursprünglichen Öls erhaltene Lauge gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein zum Teil kristallinisch erstarrendes, stark nach Essigsäure riechendes Öl, das zur Entfernung der Säure mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt wurde. Die zurückbleibenden Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 117°. Dieser Amyrolin genannte Körper ist stickstofffrei, enthält keine Methoxylgruppen und ist nach der Formel $C_{14}H_{12}O_3$ zusammengesetzt. Amyrolin löst sich in alkoholischem Kali mit gelbgrüner Fluorescenz, addiert Brom und gibt damit ein amorphes, weißes Dibromid vom Smp. 157 bis 159°. Seinem Verhalten nach scheint das Amyrolin ein lactonartiger Körper der aromatischen Reihe zu sein.

Das westindische Sandelholzöl enthält nach E. Deußen[1]) d-Cadinen, das ein Chlorhydrat vom Smp. 117 bis 118° lieferte, aus dem aber durch Abspalten von Salzsäure l-Cadinen erhalten wurde. Ob wirklich die rechtsdrehende Modifikation, also d-Cadinen, im ursprünglichen Öl vorliegt, ist durch die Untersuchungen Deußens nicht ganz einwandfrei bewiesen worden.

In den niedriger siedenden Anteilen (Sdp. bei 17 mm 137 bis 139°; $d_{18°}$ 0,9125; $\alpha_D + 7°$) ist von E. Deußen[2]) β-Caryophyllen (Nitro-β-caryophyllen, Smp. 156 bis 157°) nachgewiesen worden. Der Gehalt an Sesquiterpenen betrug beim westindischen Sandelholzöl in einem Falle schätzungsweise 30 bis 40 %, davon kamen auf Cadinen 16 bis 17 %. Im Destillationsrückstand wurde ein Körper $(C_{21}H_{30}O)_5$ aufgefunden[2]).

Die Destillationswässer des Öls enthalten Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol[3]).

---

[1]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 149; **240** (1902), 288.

[2]) Liebigs Annalen **388** (1912), 144.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 72.

440. Yucatan-Elemiöl.

Das Yucatan-Elemi wird von *Amyris elemifera* (L.) Royle (*A. Plumieri* DC., Familie der Rutaceen) abgeleitet.

Das Harz gab bei der Destillation 8 bis 10 % ätherisches Öl. $d_{15°}$ 0,945. Die Hauptmenge siedete von 175 bis 180°[1]).

Familie: BURSERACEAE.

441. Myrrhenöl.

Oleum Myrrhae. — Essence de Myrrhe. — Oil of Myrrh.

Die Myrrhe ist der ursprünglich im Rindenparenchym enthaltene, emulsionsartige, an der Luft eingetrocknete Saft mehrerer Arten der Gattung *Commiphora,* die zur Familie der *Burseraceae* gehört. Diese Sträucher wachsen teils wild, teils werden sie in den Küstenländern des roten Meeres[2]), besonders an der Somaliküste Ostafrikas, kultiviert und gedeihen[3]) in manchen Teilen Arabiens bis nach Persien zu.

Die Meinungen über die zahlreichen Myrrhensorten und über deren botanische Herkunft sind noch sehr geteilt. Als Stammpflanzen werden von den einzelnen Forschern eine Anzahl von Arten[4]) angegeben.

Von den vielen Sorten der Droge, die sich wegen ihrer verschiedenen Abstammung und wegen ihrer örtlichen Herkunft in ihren Eigenschaften beträchtlich unterscheiden, sind ätherische Öle nur von zweien, nämlich der Heerabol- und der Bisabol-Myrrhe beschrieben worden.

---

[1]) A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. **240** (1902), 316.

[2]) E. Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabons Geographie. Königsberg 1852, S. 139.

[3]) Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, p. 155.

[4]) A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien, V. Aufl., Berlin 1907, S. 151. — Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, 4. Abt., S. 255. — G. Schweinfurt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **3** (1893), 237. — E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 547; **76** (1906), 254; **91** (1913), 116.

HEERABOL-MYRRHENÖL.

Herkunft. Die offizinelle oder Heerabol-Myrrhe kommt aus dem südlichen Arabien und den Küstengegenden der Somaliländer. Über die Stammpflanze schreibt A. Tschirch in seinem Werke „Die Harze und die Harzbehälter", II. Aufl., Leipzig 1906, S. 891: „Ich glaube, daß es verfrüht ist, irgendeine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine *Commiphora*-Art Nordostafrikas die Droge liefert." An andrer Stelle (S. 394) sagt derselbe Forscher, daß *C. Myrrha* (Nees) Engler var. *Molmol* Engler die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, die Stammpflanze der Myrrhe zu sein.

Die Heerabol-Myrrhe ist von andern Sorten dadurch zu unterscheiden, daß ihr Auszug mit Petroläther durch Bromdämpfe, unter Trübung und Abscheidung von violetten Flocken, eine rote Färbung annimmt. Diese Farbreaktion ist auch dem ätherischen Öl [1]), das bei der Destillation in einer Ausbeute von 2,5 bis 10 % gewonnen wird, eigentümlich.

Eigenschaften. Das Myrrhenöl des Handels ist dickflüssig, von gelber bis grünlicher oder bräunlicher Farbe und hat einen starken Myrrhengeruch. $d_{15°}$ 0,988 bis 1,024; α_D —31 bis —93°; $n_{D20°}$ 1,5197 bis 1,5274; S. Z. 0,8 bis 6; E. Z. 16 bis 40; E. Z. nach Actlg. 32 bis 65; löslich in etwa 8 bis 10 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Eine von Ruickholdt ausgeführte Elementaranalyse, die auf $C_{10}H_{14}O$ annähernd stimmende Zahlen geliefert hatte, veranlaßte Flückiger [2]), das Öl auf Carvon zu prüfen. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Körper im Myrrhenöl nicht enthalten ist.

Später hat K. Lewinsohn [3]) drei Handelsöle und ein von ihm selbst aus Heerabol-Myrrhe destilliertes Öl [4]) untersucht und dabei eine Anzahl Bestandteile aufgefunden.

---

[1]) Ältere Literatur: Brandes, Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker 1819, 125. Braconnot, Journ. de Pharm. II. 15 (1829), 288. — Bonastre, Buchners Repert. f. d. Pharm. 34 (1830), 293. — Ruickholdt, Arch. der Pharm. 91 (1845), 10. — Bley u. Diesel, *ibidem* 91 (1845), 304.

[2]) Berl. Berichte 9 (1876), 471.

[3]) Arch. der Pharm. 244 (1906), 412.

[4]) Lewinsohn vermutet, daß in den Fabriken zur Erzielung größerer Ausbeuten zu dem Destillationsrückstand, sobald mit Wasserdämpfen kein

Cuminaldehyd, $C_{10}H_{12}O$ (bis zu 1 %), Sdp. 116° (12 mm) (Oxim, Smp. 56°; Semicarbazon, Smp. 201°). Die Oxydation mit Permanganat lieferte Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, Smp. 114 bis 115°.

Von Säuren wurden mit Bestimmtheit nur Essigsäure und Palmitinsäure (Smp. 62°) nachgewiesen. Beide finden sich in alten Ölen in freier Form, während frisch destilliertes Myrrhenöl die Säuren als Ester enthält.

Phenole sind gegen 1 % anwesend. In allen vier Ölen wurde Eugenol (etwa 0,23 %; Benzoylverbindung, Smp. 69°) und eine geringe Menge m-Kresol gefunden.

Die fraktionierte Destillation über Natrium lieferte vier Kohlenwasserstoffe (Terpene) der Formel $C_{10}H_{16}$, von denen drei charakterisiert wurden; Pinen[1]) (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolbenzylamin und Nitrolpiperidin); Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°); Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°); der vierte Kohlenwasserstoff ($\alpha_D + 80°$, Tetrabromid, Smp. 115° und Monochlorhydrat, Smp. 6°), konnte nicht identifiziert werden.

Aus alten Ölen wurde durch Petroläther ein Harz abgeschieden, das sich zu einem Kohlenwasserstoff reduzieren ließ. Dieser lieferte ein kristallisierendes Salzsäureanlagerungsprodukt (Smp. 115 bis 117°), das von Lewinsohn vermutungsweise als Cadinendihydrochlorid angesprochen wird. Das Sesquiterpen siedet bei 163 bis 168° (12 mm); $d_{20°}$ 0,926; $[\alpha]_{D20°} + 22,75°$. Ein andres Sesquiterpen vom Sdp. 151 bis 154° (15 mm), $d_{21°}$ 0,911, $[\alpha]_D + 30,4°$, konnte überhaupt nicht identifiziert werden.

Fast gleichzeitig ist das Myrrhenöl auch von O. von Friedrichs[2]) untersucht worden. Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wurden Ameisensäure und Essigsäure isoliert, ferner eine nichtflüchtige Säure vom Smp. 159°, über deren Natur

Öl mehr übergeht, 1 ‰ Kaliumhydroxyd (Vgl. A. Tschirch u. W. Bergmann, Arch. der Pharm. **243** [1905], 641) zugefügt und dann weiter destilliert wird. In der Fabrik von Schimmel & Co. wird ein derartiges Verfahren nicht ausgeübt.

[1]) O. von Friedrichs (Arch. der Pharm. **245** [1907], 432) fand in einem von ihm untersuchten Öl kein Pinen, konnte aber dies Terpen in einem andern, von Schimmel & Co. bezogenen nachweisen. Daraus zieht er den kühnen Schluß, daß bei der Fabrikation Terpentinöl zugesetzt worden sei, was natürlich nicht der Fall ist. Pinen ist demnach ein normaler Bestandteil des Myrrhenöls.

[2]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 432.

nichts Näheres feststeht, und die aus einem in der Droge enthaltenen Ester stammen muß. Zur Isolierung von Phenolen wurde das Öl mit 5%iger Natronlauge behandelt. Eugenol konnte nicht festgestellt werden. Die Hauptmenge des Phenolgemisches bestand aus m-Kresol (Tribromid, Smp. 82°). Mit Hülfe der Bisulfitverbindungen oder mit sulfanilsaurem Baryum wurden Cuminaldehyd und Zimtaldehyd nachgewiesen.

Das von Säuren, Phenolen und Aldehyden befreite Öl wurde mit alkoholischem Kali verseift. Phenolester wurden nicht aufgefunden, dagegen eine Myrrholsäure genannte, in kleinen, gelben Kristallen vom Smp. 236° kristallisierende Estersäure $C_{16}H_{21}O_8 \cdot COOH$.

Das übrige, noch intensiv nach Myrrhe riechende Öl wurde fraktioniert destilliert. Eine farblose, terpentinartig riechende Fraktion vom Sdp. 130 bis 136° (16 mm) hatte folgende Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,943, $\alpha_D - 14°12'$, $n_{D20°}$ 1,5125, Mol.-Refr. 64,98. Es schien demnach ein tricyclisches Sesquiterpen mit zwei Brücken- und einer Äthylenbindung vorzuliegen, das Heerabolen benannt wurde. Für ein Sesquiterpen dieses Sättigungsgrades berechnet sich die Mol.-Refr. 64,45. Ein gut charakterisiertes Bromid konnte daraus nicht erhalten werden, ebensowenig ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat, dagegen lieferte das Sesquiterpen ein kristallisiertes Chlorhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, vom Smp. 98 bis 99°.

Durch Oxydation des Öls mit Sauerstoffgas in Petrolätherlösung wurde ein amorpher Körper saurer Natur vom Smp. 130 bis 133° erhalten, der jedenfalls mit einem aus altem Öl durch Autoxydation entstandenen Körper, den Lewinsohn beobachtete, identisch ist oder zu ihm in naher Beziehung steht.

BISABOL-MYRRHENÖL.

Herkunft. Die Bisabol- oder Bissabol-Myrrhe, auch *„Habaghadi"* oder *„Habbak Haddi"* genannt, kommt aus dem Innern der Somaliländer und ist nach Holmes höchstwahrscheinlich identisch mit dem jetzt im Handel befindlichen Opopanax (s. d.)[1]. Die Stammpflanze der Bisabol-Myrrhe ist eine *Commiphora*-Art,

[1]) Obwohl die Identität von Bisabol-Myrrhe und Burseraceen-Opopanax als sicher festgestellt gelten kann, so sind in diesem Buche die Öle vorläufig noch getrennt behandelt worden.

und zwar nach Tschirch *C. erythraea* Engler, nach Holmes *C. erythraea* var. *glabrescens* Engler.

Die Bisabol-Myrrhe gibt die für die Heerabol-Myrrhe angeführte Farbreaktion mit Bromdampf nicht, ist aber an der folgenden zu erkennen. Mischt man 6 Tropfen des Petrolätherauszuges der Bisabol-Myrrhe (1 : 15) mit 3 ccm Eisessig und schichtet diese Flüssigkeit auf 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsfläche eine rosarote Zone, und nach kurzer Zeit wird die ganze Eisessigschicht rosa gefärbt[1]). Die Heerabol-Myrrhe gibt bei gleichen Versuchsbedingungen eine nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht. Die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ist grün.

Das ätherische Öl zeigt (1 : 40 in Petroläther gelöst) dieselbe Reaktion, aber in viel schwächerem Maße. Bisabolen gibt auf diese Weise jedoch keine Färbung.

Eigenschaften (siehe auch unter Opopanaxöl). Ein von W. Tucholka[1]) untersuchtes Öl, das er in einer Ausbeute von 7,8 % aus dem Harze erhalten hatte, war dünnflüssig und von hellgelber Farbe. $d_{24°}$ 0,8836; $\alpha_D - 14°20'$; es siedete von 220 bis 270°.

Zusammensetzung[1]). Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Öls wurde in einer Ausbeute von 6,5 % ein bei 79,3° schmelzendes, optisch aktives Chlorhydrat ($[\alpha]_D - 35°17'$ in Chloroformlösung)[2]) erhalten, das beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung ein Bisabolen genanntes Sesquiterpen lieferte, das später noch in einer großen Anzahl ätherischer Öle (s. Bd. I, S. 345) aufgefunden worden ist.

442. Opopanaxöl.

Während das echte Opopanax[3]) von einer Umbellifere (vermutlich *Opopanax Chironium* Koch) stammt, wird das jetzt im Handel befindliche oder Burseraceen-Opopanax, aus dem das ätherische Öl destilliert wird, von einer *Commiphora*-Art ge-

[1]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 289.

[2]) Tucholka glaubte auf Grund seiner Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ein Dichlorhydrat $(C_{10}H_{16}2HCl)_2$ erhalten zu haben. Dies hat sich aber als unrichtig erwiesen. Bisabolen hat die Formel $C_{15}H_{24}$, ist also kein Terpen, sondern ein Sesquiterpen und bildet ein Trichlorhydrat $C_{15}H_{24}3HCl$.

[3]) Weniger richtig ist die häufig gebrauchte Schreibweise Opoponax.

wonnen und ist, wie oben ausgeführt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Bisabol-Myrrhe. Es ist in den Sammlungen chinesischer Drogen gewöhnlich als Myrrhe bezeichnet, wurde mit dieser wohl öfter verwechselt und ist nach Holmes die Myrrhe der heiligen Schrift.

Bei der Destillation liefert das Burseraceen-Opopanax 5 bis 10 % Öl von grüngelber Farbe und angenehmem, balsamischem Geruch; an der Luft verharzt es sehr schnell.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,905; α_D — 8 bis — 14°; $n_{D20°}$ 1,489 bis 1,494; S. Z. bis 3; E. Z. 7 bis 20; E. Z. nach Actlg. 40 bis 55. Zur Lösung sind zwischen 1 und 10 Vol. 90 %igen Alkohols erforderlich.

Zusammensetzung. In einem selbstdestillierten Öl wiesen Schimmel & Co.[1]) Bisabolen (s. Bd. I, S. 345) nach. Der aus dem Trichlorhydrat (Smp. 80°) regenerierte Kohlenwasserstoff siedete von 114 bis 115° (3 mm) und gab beim Sättigen mit Salzsäuregas wiederum das bei 80° schmelzende Trichlorhydrat. Der zähflüssige, braune Destillationsrückstand wurde, um etwa vorhandene Sesquiterpenalkohole zu fassen, mit Phthalsäureanhydrid auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt, in der üblichen Weise verarbeitet, lieferte eine Phthalestersäure, die, mit alkoholischem Kali verseift, einen mit Wasserdampf äußerst schwer flüchtigen Alkohol abspaltete. Der nur in geringer Menge erhaltene Alkohol destillierte im Vakuum (2 mm) von 135 bis 137° als ein zähflüssiges, farbloses Öl von eigenartigem, an Opopanax erinnerndem Geruch. Mit Phenylisocyanat entstand ein kristallisierendes Phenylurethan, dessen Schmelzpunkt jedoch trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht konstant wurde. Anscheinend lag ein Gemenge mehrerer Alkohole vor.

443. Mekkabalsamöl.

Der Mekka- oder Gileadbalsam *(Balsamum de Mecca vel gileadense seu judaicum vel Opobalsamum verum)* ist das aus den Zweigspitzen oder Einschnitten ausfließende Sekret der im südwestlichen Arabien und im Somaliland vorkommenden *Commiphora Opobalsamum* (L.) Engl. (Familie der *Burseraceae*).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 69.

Der Balsam spielte in der Medizin des Orients eine große Rolle, ist aber wohl selten oder nie in reinem Zustand in den europäischen Handel gekommen, weshalb die Ergebnisse der wenigen Untersuchungen mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Das ätherische Öl des Balsams ist zuerst von J. B. Trommsdorff[1]) dargestellt worden, der in den Besitz von angeblich reinem Balsam, der in kegelförmigen Bleiflaschen verpackt war, gekommen war. Bei der Destillation mit Wasser wurden 40 % eines nach Citronen- und Rosmarinöl duftenden Öls erhalten. Bonastre[2]) gibt wenige Jahre später die Ausbeute auf nur 10 % an. A. Baur[3]) beschreibt das Öl, das er ebenfalls durch Wasserdampfdestillation gewonnen hat, als terpentinartig riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge von 153 bis 157° (unkorr.) überging.

444. Weihrauch- oder Olibanumöl.

Oleum Olibani. — Essence d'Oliban. — Oil of Frankincense.

Herkunft und Gewinnung. Der Weihrauch wird von *Boswellia Carterii* Birdw. und andern Arten der Gattung *Boswellia* (Familie der *Burseraceae*) im Somalilande und in Südost-Arabien gewonnen. Wird die Rinde der Weihrauchbäume angeschnitten, so tritt eine weiße Emulsion heraus, die nach einiger Zeit erstarrt und dann gelbe Körner (Tränen oder Tropfen) bildet, die von den Stämmen abgelöst oder vom Boden aufgelesen werden.

Der Weihrauch gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 5 bis 9 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Weihrauchöl ist farblos oder gelblich und riecht angenehm balsamisch und schwach citronenartig. $d_{15°}$ 0,876 bis 0,892; während die früheren Öle linksdrehend waren, bis $-17°$ (vgl. I. Auflage dieses Buches), sind die seit etwa 10 Jahren destillierten Öle rechtsdrehend, α_D bis $+29°$, was darauf hindeutet, daß das Harz jetzt vorwiegend von einer andern Gattung gesammelt wird als früher; $n_{D20°}$ 1,472 bis 1,482; S. Z. bis 3; E. Z. 5 bis 16; E. Z. nach Actlg. 46,7 (1 Bestimmung); löslich in 4 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols, manchmal mit geringer Trübung.

---

[1]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **16**, I (1828), 62.

[2]) Journ. de Pharm. **18** (1832), 333.

[3]) Arch. der Pharm. **233** (1895), 240.

Zusammensetzung. Das linksdrehende (siehe unter Eigenschaften) Weihrauchöl geht bei der Destillation hauptsächlich um 162° über[1]). Nach mehrmaligem Fraktionieren wird ein linksdrehender, von 157 bis 160° siedender Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ erhalten, der mit Salzsäure ein bei 127° schmelzendes Monochlorhydrat[2]), mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 100 bis 101° schmelzendes Nitrosochlorid liefert. Dieses wird beim Kochen mit alkoholischem Kali glatt in das bei 130° schmelzende Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ übergeführt, woraus hervorgeht, daß das Terpen vom Sdp. 157 bis 160° (das Oliben von Kurbatow) l-α-Pinen ist[3]). Die zwischen 177 und 179° siedende Fraktion liefert beim Bromieren Dipententetrabromid[3]). Der zweite Bestandteil des Öls ist also Dipenten. Da Weihrauchöl mit Natriumnitrit und Eisessig die Phellandrenreaktion gibt, so ist Phellandren das dritte im Öl enthaltene Terpen[4]). In den höchstsiedenden Anteilen ist Cadinen[5]) nachgewiesen worden.

Die Terpene eines rechtsdrehenden Öls ($d_{15°}$ 0,8775; $\alpha_D + 19°18'$; $n_{D20°}$ 1,47245; S.Z. 1,8; E.Z. 7,5) sind von Schimmel & Co.[6]) untersucht worden. Aus 6 Kilo Öl wurden durch Fraktionieren erhalten 4,71 Kilo Terpene und 1,29 Kilo höher siedende Produkte. Von den Terpenen sotten 92 % von 156 bis 161°, etwa 5 % von 161 bis 163° und ca. 4 % von 163 bis 181°. In der Fraktion vom Sdp. 156 bis 157° ($d_{15°}$ 0,862 bis 0,863; $\alpha_D + 30°58'$) wurden i- und d-α-Pinen durch das Nitrosochlorid und Nitrolpiperidid (Smp. 118°) sowie durch Oxydation zu Pinonsäure (Sdp. 170 bis 175° bei 7 mm; Smp. der aktiven Säure 69 bis 70°; Smp. der inaktiven 104°) nachgewiesen. In allen Fraktionen vom Sdp. 158 bis 164° wurde Camphen durch die Überführung in Isoborneol vom Smp. 210 bis 211° festgestellt. Dipenten wurde durch das Tetrabromid vom Smp. 124° und p-Cymol durch Behandlung der letzten Fraktion mit Permanganat erkannt (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156°). β-Pinen, Phellandren und Terpinen

[1]) J. Stenhouse, Liebigs Annalen **35** (1840), 306.
[2]) A. Kurbatow, *Ibidem* **173** (1874), 1.
[3]) Wallach, *Ibidem* **252** (1889), 100.
[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[5]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 297.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 96.

waren nicht zugegen. 99 % der Terpenfraktion bestanden aus α-Pinen und Camphen, und nur 1 % aus Dipenten und Cymol.

Nach H. Haensel[1]) enthält Weihrauchöl einen von ihm Olibanol genannten Alkohol $C_{28}H_{44}O$, der ein zähflüssiges, im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl von angenehmem Weihrauchgeruch darstellt. Sdp. 205 bis 212° (17 mm); 333 bis 334° (751 mm); $d_{20°}$ 0,9570 bis 0,9596; α_D —65,05° bis —71,50°.

Ein ganz andrer Körper ist das von E. Fromm und E. Autin[2]) untersuchte Olibanol, das von 210 bis 211° siedet und dem die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Das Olibanol hat die Eigenschaften eines Alkohols und vielleicht auch die eines Ketons. Das kann davon herrühren, daß es ein Gemenge zweier Stoffe ist, kann aber auch seinen Grund darin haben, daß es in zwei tautomeren Formen zu reagieren vermag. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung bildet sich aus dem Olibanol eine zweibasische flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Über die Konstitution dieser Säure ist noch nichts bekannt. Außerdem entsteht aus dem Olibanol unter Absprengung eines Kohlenstoffatoms Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$. Daß hier wirklich Pinononsäure vorliegt, wurde durch die Behandlung mit Bromlauge dargetan, wobei sich Bromoform und Norpinsäure bildeten. Außerdem wurde die Pinononsäure durch Darstellung ihres Oxims (Smp. 187°) und Semicarbazons (Smp 209°) gekennzeichnet. Die Strukturformel des Olibanols kann auf Grund dieser Oxydationsergebnisse noch nicht endgültig festgestellt werden.

Aus der Oxydationsflüssigkeit des Olibanols wurde d-Borneol isoliert (Smp. 201 bis 202°), sodaß man annehmen darf, daß in dem Olibanumöl verestertes Borneol vorhanden ist.

445. Mexicanisches Linaloeöl.

Oleum Linaloes. — Essence de Linaloë du Mexique. — Mexico Linaloe (Lignaloe) Oil.

Herkunft und Gewinnung. Das mexicanische Linaloeöl wird aus dem Holz und zuweilen auch aus den Früchten verschiedener *Bursera*-Arten gewonnen, und zwar in erster Linie von *B. Del-*

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1837; **1908**, II. 1437.

[2]) Liebigs Annalen **401** (1913), 253.

pechiana Poisson, dann wohl auch von *B. Aloexylon* (Schiede) Engl. (*Elaphrium Aloexylon* Schiede; *Amyris Linaloe* La Llave) vielleicht noch von *B. glabrifolia* (H. B. K.) Engl. (*B. penicillata* [Moç. et Sessé] Engl.) und *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa*, die kümmelartig riechen soll[1]).

Das Holz, in Mexico „*Lignaloë*" oder „*Linalué*" auch „Bois de citron du Mexique" genannt, kommt zuweilen in schenkeldicken Stämmen, die zumeist entrindet und oberflächlich mehr oder weniger verwittert sind und ein aschgraues Aussehen haben, in den Handel. Das ziemlich schwammige und leichte Holz zeigt auf dem Durchschnitt eine moiréähnliche Zeichnung von braunen, dichten, konzentrischen Ringen[2]). In Europa destilliertes Holz gab eine Ölausbeute von 7 bis 9 %.

In der Regel wird das Öl in Mexico von Eingeborenen hergestellt. Nach an Ort und Stelle eingezogenen Erkundigungen[3]) wird das Öl von zwei verschiedenen, einander sehr ähnlichen Bäumen der Gattung *Bursera* geliefert, und zwar dem spanisch benannten „*Linaloe*" und dem „*Copal limón*"; ersterer ist heute fast ganz ausgerottet, während letzterer noch reichlich vertreten ist. Die Eingeborenen unterscheiden dem Äußeren und dem Geruch nach drei Arten: feiner, gewöhnlicher und Kümmellinaloe (vielleicht *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa?*). Der feine Linaloe riecht sehr zart und angenehm, der gewöhnliche weniger gut, und der dritte ähnlich dem Kümmel. Das Holz des „*Linaloe*"-Baumes soll kompakter sein als das des „*Copal limón*", das als schwammiger bezeichnet wird. Das in den Handel kommende Öl ist zum größten Teil aus dem Holz des „*Copal limón*" gewonnen. Dieser Baum (Fig. 14) ist sehr anspruchslos und wächst auf dem steinigsten Boden; obgleich er sehr leicht durch Stecklinge vermehrt werden kann, denkt niemand an ein Nachpflanzen. Die jungen Bäume können allerdings erst nach etwa 20 Jahren zur Ölgewinnung benutzt werden. Es soll auch in den letzten Jahren vielfach Öl in den Handel gebracht worden sein, das aus einer Mischung von aus dem Holz und

---

[1]) E. M. Holmes, Mexican Lignaloes. Perfum. Record **1** (1910), 57.

[2]) Das Holz ist beschrieben von J. Collins, Pharmaceutical Journ. II. **10** (1869), 590.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 55. — Vgl. auch Bericht des Instituto Medico Nacional, Mexico **1904**. Januar bis März.

aus den Früchten gewonnenen Ölen bestand. Die Früchte sind im September reif und bilden fleischige, grünliche bis rötliche

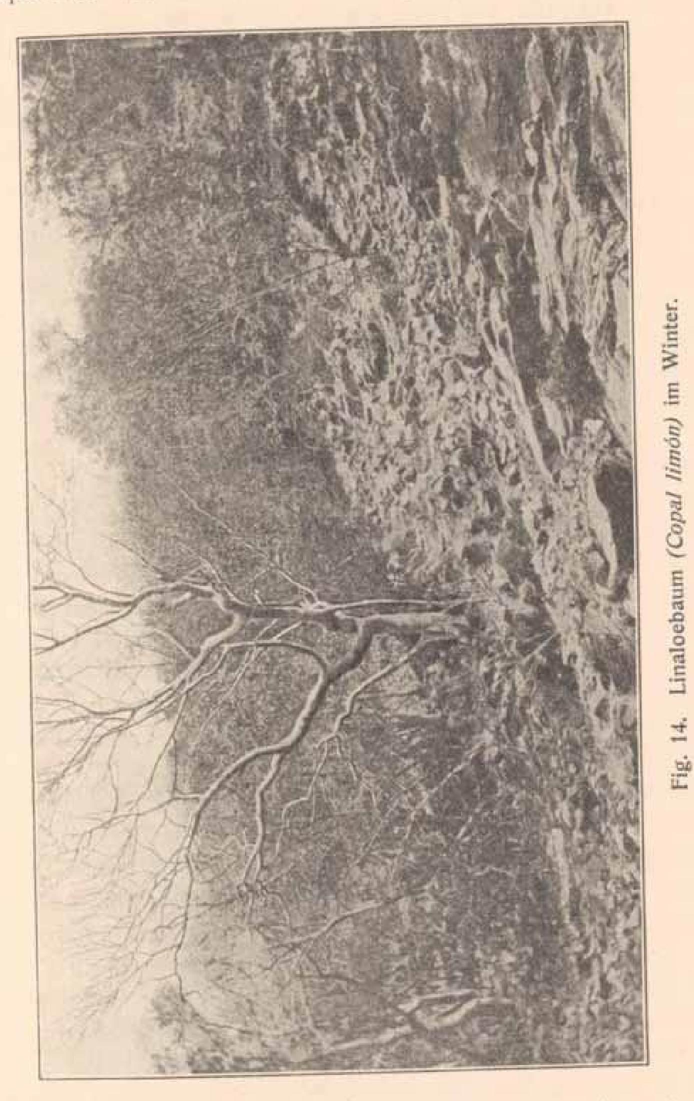


Fig. 14. Linaloebaum *(Copal limón)* im Winter.

Beeren von der Größe der spanischen Erbse *(garbanzo)*; sie werden nach „*Cargas*" verkauft (eine „*Carga*" hat 96 Liter). Die Ausbeute an Öl aus den Früchten, deren Destillation man

von Juli bis September vornimmt, beträgt 3% und ist größer als die aus dem besten Holz. Das durch Destillation erhaltene Öl der Früchte, die man bei der Ernte mit einem halbmondförmigen, sehr scharfen Instrument, möglichst ohne das Fleisch der Beere zu verletzen, abstreift, besitzt einen krautartigen Geruch und verharzt sehr leicht. Aus diesem Grund wird es auch nicht als solches verkauft, sondern dem aus dem Holz gewonnenen, besser haltbaren Öl beigemischt. Um die Quantität des Öls zu vermehren und die Qualität zu verbessern, unterwerfen die Indianer die Früchte vor der Destillation einer Art Gärung, bei der der krautartige Geruch verschwindet, indem sie die nicht verwundeten Früchte in mit Säcken wohl verdeckten Kisten 3 bis 4 Tage bei gleichmäßiger Wärme aufbewahren und so ausreifen (?) lassen.

Das Öl des Holzes wird am besten von ganz alten Bäumen von 40 bis 60 Jahren gewonnen; bei jungen Bäumen sucht man den Ölgehalt dadurch zu erhöhen, daß man sie mit der Axt einkerbt, worauf eine stärkere Bildung von Öl einsetzt, das als pathologisches Produkt anzusehen ist. Die Verwundung des Baumes wird in der Weise ausgeführt, daß Streifen von 40 cm Länge und 20 cm Breite parallel oder besser schräg zur Richtung des Stammes von Rinde und Holz bis zu 5 cm Tiefe abgeschürft werden. Findet man hierbei, daß der Baum „Herz" (d. h. gelbliches, stark aromatisches Holz) hat, so kann er sofort zur Destillation benutzt werden. Hat er kein „Herz", läßt man ihn mit offener Wunde stehen, damit er „Herz" ansetzt. In Rücksicht hierauf macht man den oberen Rand der Wunde spitzenförmig, damit das Regenwasser nicht über die Wunde läuft, den unteren Rand dagegen so abgeschrägt, daß sich kein fremdes Material daselbst ansammeln kann, das Fäulnis hervorrufen würde. Wenn diese trotzdem eintritt, schabt man den Teil sofort ab, damit der Schaden nicht weiter um sich greift und die Ölbildung aufhält. Tritt keine Störung ein, so bemerkt man bereits nach wenigen Tagen den Wechsel in der Färbung des Holzes; nach einem Monat hat sich ein großer Teil des vorher weißen und weichen Holzes in gelbliches, hartes und viel stärker aromatisches verwandelt. Auf diese Operation waren die Indianer durch die Beobachtungen gekommen, daß abgeschnittene Linaloewurzeln häufig derartig viel Öl enthielten, daß man es mit dem

Finger auspressen konnte, und daß Bäume, denen zufällig durch Wind Äste abgebrochen waren, viel Öl bildeten und nach Jahren verändert waren. Man nimmt diesen „Schnitt", der also ölarme in ölreiche Bäume umzuwandeln vermag, im April und September vor. Der Aprilschnitt ist nicht so wirkungsvoll wie der Septemberschnitt, da die einzeln vorkommenden Bäume in beiden Fällen erst im Januar „reif" sind, d. h. in Saft schießen. Im Oktober-November verlieren die Bäume ihre Blätter.

Die Destillation des Holzes, zu der nur der Stamm verwendet wird, wird (hauptsächlich von Dezember bis Juni) in primitivster Weise ausgeführt. Die kleineren Destillateure sind zum Teil noch völlig wilde Indianer, die nicht spanisch sprechen können; wirkliche Fabriken existieren noch nicht, woran wohl die schwierigen Lebensverhältnisse in den Linaloedistrikten schuld sind, wo es von Ungeziefer wimmelt und wo unter den Indianern ansteckende Hautkrankheiten (Lepra usw.) herrschen. Die Ausbeute an Öl, die in Mexico aus dem Holz erzielt wird, beträgt höchstens 2,5 %. Die Produktion von Puebla soll etwa 4000 bis 5000 kg jährlich ergeben; die Verpackung des Öls geschieht in Petroleumkanistern à 16 bis 17 kg Inhalt, von denen je zwei in eine Kiste gestellt werden.

Ein Vertreter der Firma Schimmel & Co. hatte Gelegenheit, eine Destillationsanlage zu besichtigen, die Lino Castillo in Chiautla (Puebla) gehört, einem größeren Dorfe, das von Puebla in 11 Stunden zu erreichen ist. Während Puebla 2100 m über dem Meere gelegen ist, liegt Chiautla etwa nur 300 m hoch in einer sehr gebirgigen, schwer zugänglichen Gegend mit stellenweise spärlicher Vegetation.

Die zum Betrieb mit direktem Feuer eingerichtete Destillierblase ist, wie sämtliche andern Teile des Apparates, mit Ausnahme des kupfernen Helmkegels, aus galvanisiertem Eisenblech gearbeitet und hat eine Höhe von etwa 1,5 m und einen Durchmesser von 1,15 m. Am untern Teil der Blase ist ein durch einen mit Pisangblättern umwickelten Holzkeil verschlossenes eisernes Rohr angebracht, durch das nach beendeter Destillation das Wasser abgelassen werden kann. Der abnehmbare Helm, der bereits mit einer Kühlvorrichtung versehen ist, steht durch zwei Rohre mit dem eigentlichen Kühlfaß in Verbindung; als Vorlagen dienen Eimer oder Petroleumkanister.

Die Apparate werden gewöhnlich an Gebirgswässern aufgestellt, oft weit von den zu destillierenden Bäumen entfernt. Die Füllung mit zerkleinertem Holz (der Apparat faßt etwa 250 kg Späne) wird so geregelt, daß etwa noch 25 cm vom oberen Rande der Blase aus leer sind; darauf läßt man so viel Wasser ein, daß das Holz ziemlich bedeckt ist und noch etwa 18 bis 19 cm vom Rande aus beim Schließen des Deckels frei sind. Zum Verschmieren der Verbindungsstellen dient ein kohlschwarzer Lehm, um den dann noch angefeuchtete Lappen gelegt werden.

Zur Bedienung eines Apparates gehören 6 bis 7 Indianer, von denen 4 das Holz zerkleinern, indem sie es in Scheiben schneiden, die sofort in Säcke gefüllt werden, um ein Verflüchtigen des Öls zu vermeiden. (Ein Mann zerkleinert täglich 70 bis 100 kg.) Ein Mann bedient das Feuer, das ausschließlich durch ausdestilliertes Holz genährt wird, und ein andrer beobachtet den Verlauf der Destillation, die für jede Füllung etwa 18 bis 20 Stunden dauert.

Der am Apparat gezahlte Preis für Holz in größeren Kloben ist 50 centavos (1,05 ℳ) für je 11,5 kg (1 Arroba).

Ein in Chiautla destilliertes, an Ort und Stelle entnommenes Öl, das wahrscheinlich von *Bursera Aloexylon* Engl. stammte, hatte folgende Eigenschaften: die Farbe war hellgelb, $d_{15°}$ 0,8836, α_D — 10° 58′, $n_{D20°}$ 1,46377, S. Z. 5,6, E. Z. 19,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ein andres, in Tepecuacuilco im Staate Guerrero unter Aufsicht destilliertes Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8869, α_D — 10° 6′, S. Z. 2,8, E. Z. 18,3, löslich in 1,7 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols[1]).

Das Gebiet, in dem das mexicanische Linaloeöl gewonnen wird, erstreckt sich durch die Distrikte Oaxaca, Puebla, Guerrero, Morelos, Michoacan bis Colima. Ein besonderes Produktionszentrum bildet der Flußlauf des Rio Balsa (auch Rio Mescala genannt). Von Ortschaften oder deren Munizipaldistrikten, in denen die Destillation betrieben wird, seien erwähnt: Oaxaca: Cuicatlan, Calihualac, Ingenio de la Pradera. Puebla: Chiautla, Chila, Coacalco, San Juan del Rio, Tzicatlan, Tulzingo, Teotlalco,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 64.

Jolálpa, Coctzala, Ixcamilpa, Ocotlán, Huehuepiaxtla, Axutla, Huachimantla, Atopoltitlan. Guerrero: Olinalá (daher der ursprüng-

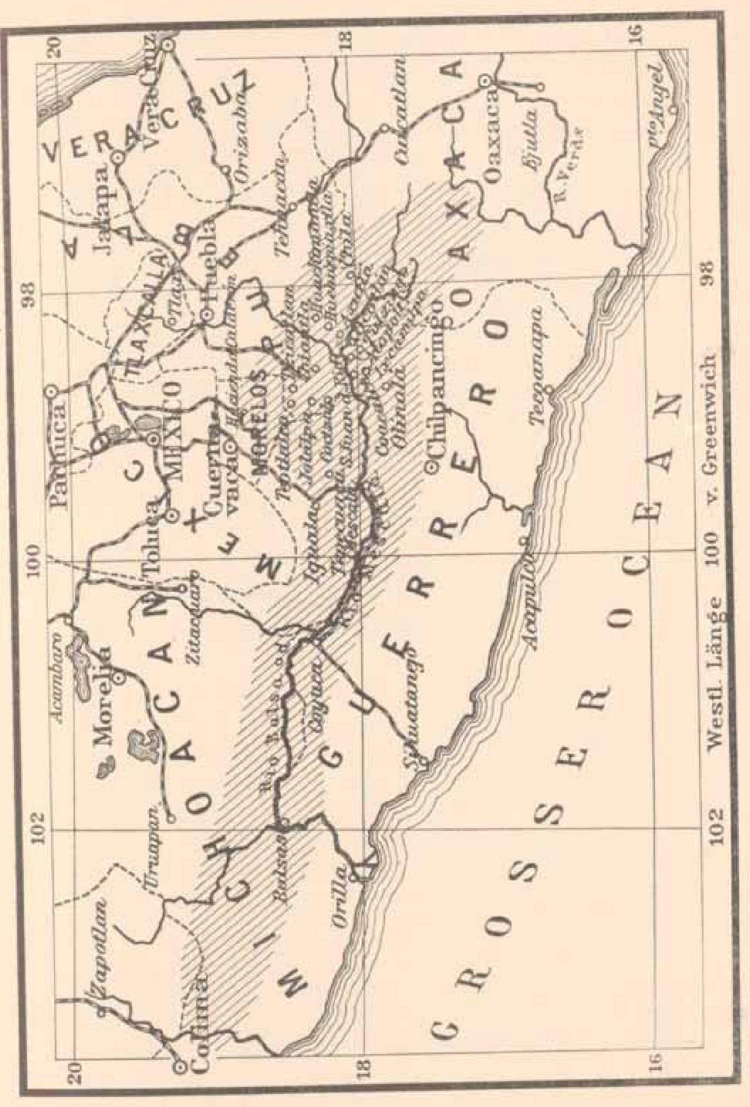


Fig. 15. Produktionsgebiet des mexicanischen Linaloeöls.

liche Name des Öls „*olinaloe*“), Cualac, Iguala, Tepecuacuilco, Xalitla, Atzcala, Balsas, Cazalapan. Morelos: Hacienda Calderón.

Eigenschaften. Das Linaloeöl des Handels ist eine wasserhelle oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch[1]). $d_{15°}$ 0,875 bis 0,891; α_D — 3 bis — 14°; $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,465; S. Z. bis 3,0; E. Z. 1 bis 42[2]); löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70%igen und in 4 bis 5 Vol. 60%igen Alkohols und mehr.

Vier unter Aufsicht in Mexico destillierte und direkt den Vorlagen entnommene Öle (vgl. S. 129) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8826 bis 0,8869, α_D — 10°6' bis — 11°35', $n_{D20°}$ 1,46179 bis 1,46426, S. Z. 1,8 bis 5,6, E. Z. 7,0 bis 19,3; löslich in 1,7 bis 1,9 Vol. 70%igen Alkohols und mehr.

Aus der hohen Linksdrehung dieser Öle kann man folgern, daß die oft sehr viel weniger starke Drehung der Handelsöle auf Vermischen mit dem rechtsdrehenden Samenöl zurückzuführen ist, was auch, wie aus der Beschreibung der Ölgewinnung hervorgeht, tatsächlich ausgeübt wird.

Ein abweichendes Verhalten, besonders im spezifischen Gewicht, hatten eine Anzahl von Ölen, die von Schimmel & Co. in den Jahren 1895/96 aus importiertem Holz gewonnen worden waren. $d_{15°}$ 0,8842 bis 0,900; α_D — 7°2' bis — 19°24'; V. Z. 8 bis 9. Das hohe spezifische Gewicht erklärt sich durch einen großen Gehalt an Linalooloxyd, das dem Geruch nach in bedeutenden Mengen in dem Öl enthalten sein mußte.

Das gelegentlich in den Handel gebrachte rechtsdrehende Öl ist nach Roure-Bertrand Fils[3]) das Öl der Samen. Bis auf die Drehung, die nach den bisherigen Beobachtungen bis etwa + 8° geht, sind die Eigenschaften dieselben wie die des Holzöls.

Zusammensetzung. Linaloeöl besteht zu etwa 60 bis 70% aus einem bei 198 bis 199° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, den H. Morin[4])

[1]) Der Geruch, der meistens als citronen- oder rosenartig beschrieben wird, hat weder mit dem der Rosen noch mit dem der Citronen die geringste Ähnlichkeit.

[2]) Vereinzelt sind Esterzahlen bis zu 75 beobachtet worden, ohne daß eine Verfälschung nachgewiesen werden konnte. Derartige Öle rochen stark nach Linalylacetat. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 82.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1907, 16; Oktober 1908, 18.

[4]) Compt. rend. 92 (1881), 998 und 94 (1882), 733. — Annal. de Chim. et Phys. V. 25 (1882), 427.

zuerst aus dem Cayenneöl isoliert und Licareol genannt hat. Semmler[1]), der ihn im mexicanischen Öl auffand und näher

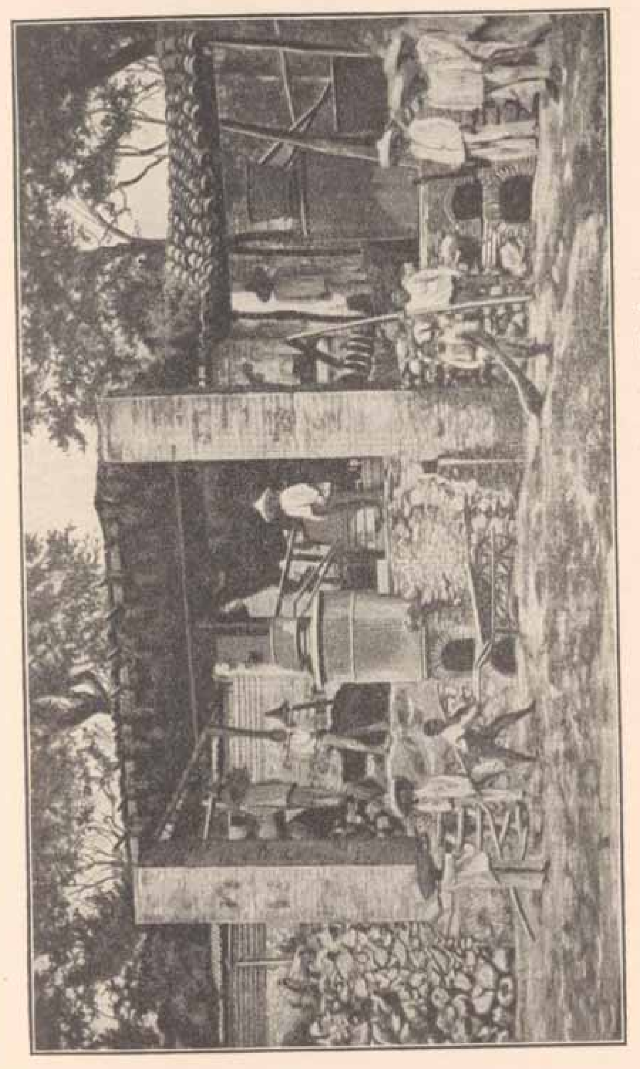


Fig. 16. Linaloeöldestillation in Chiautla (Mexico).

untersuchte, stellte fest, daß dieser Alkohol zu den aliphatischen Terpenabkömmlingen gehört, und gab ihm den Namen

[1]) Berl. Berichte 24 (1891), 207.

Linalool. P. Barbier[1]) hielt anfänglich Linalool und Licareol für verschieden, gab aber später die Identität beider zu[2]). Das Linalool des Holzöls ist links-, das des Samenöls rechtsdrehend.

Die höher als Linalool siedenden Anteile des Holzöls enthalten nach Schimmel & Co. d-α-Terpineol vom Smp. 35° ($[\alpha]_{D20°}$ + 29° 45′; Nitrosochlorid, Smp. 112°; Nitrolpiperidid, Smp. 151 bis 152°)[3]) und Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°)[3])[4]).

Ein Alkohol, der bisher noch nicht in der Natur beobachtet worden war, das Methylheptenol, ist ebenfalls von Schimmel & Co.[5]) in dem Öl aufgefunden worden. Zum Nachweis diente eine Vorlauffraktion vom Sdp. 57 bis 59° (2 bis 3 mm). Nachdem sie etwa 4 Stunden lang mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt worden war, wurde das Reaktionsprodukt in bekannter Weise weiterverarbeitet. Aus der Natronsalzlösung der entstandenen Phthalestersäure wurde nach Zusatz von Alkali durch Destillation im Dampfstrom ein Öl von etwas an Octylalkohol und Methylheptenon erinnerndem Geruch isoliert, das sich durch seine Konstanten und sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure als Methylheptenol zu erkennen gab. Es wurden folgende Eigenschaften ermittelt: $d_{15°}$ 0,8579, α_D — 1° 34′, $n_{D20°}$ 1,44951, Sdp. 58 bis 59° (3 mm), 178 bis 180° (Atmosphärendruck). Auch die Elementaranalyse bestätigte, daß der vorliegende Alkohol Methylheptenol, $C_8H_{16}O$, war. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung ergab Methylheptenon, ein Keton, das auch als solches einen Bestandteil des Linaloeöls bildet.[6]) (Semicarbazon, Smp. 135 bis 136°.)

Nach Barbier[7]) soll das Linaloeöl Dimethylheptenol enthalten, eine Behauptung, die sich aber nur auf den Geruch einer bestimmten Fraktion stützt.

Ein Körper, der dem Öl einen muffigen Nebengeruch verleiht, obwohl er nur in kleinen Mengen darin vorkommt, ist das

---

[1]) Compt. rend. 114 (1892), 674 und 116 (1893), 883.

[2]) *Ibidem* 121 (1895), 168.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 43.

[4]) *Ibidem* April 1892, 24.

[5]) *Ibidem* Oktober 1908, 78.

[6]) *Ibidem* Oktober 1894, 35.

[7]) Compt. rend. 126 (1898), 1423.

Linalooloxyd, $C_{10}H_{18}O_2$. Reichlicher als in dem an Ort und Stelle destillierten Öl scheint das Oxyd in den in Europa hergestellten Ölen (vgl. S. 132) enhalten zu sein. Vermutlich ist seine Bildung auf eine Luftoxydation des mit Linalool getränkten Holzes zurückzuführen.

Linaloolmonoxyd ist zuerst von N. Prileschajew[1]) dargestellt worden. Durch Vergleich des synthetischen Produkts mit dem im Linaloeöl vorkommenden gelang es Schimmel & Co.[2]), die Identität beider zu beweisen. Beide Körper bilden mit Phenylisocyanat ein Reaktionsprodukt, das erst nach monatelangem Stehen teilweise fest wird. Man treibt den öligen Bestandteil mit Wasserdampf ab und nimmt den Destillationsrückstand mit Petroläther auf, der dann nach dem Verdunsten ein festes Phenylurethan zurückläßt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol wurden Prismen vom Smp. 58,5 bis 59° (synth.) und 59 bis 60° (natürl.) erhalten. Ein Gemenge beider Phenylurethane zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Nach P. Barbier und L. Bouveault[3]) enthält Linaloeöl noch 3% Sesquiterpen, 0,1% eines einatomigen und ebensoviel eines zweiatomigen Terpens. Nähere Angaben fehlen indes.

Daß noch weitere Kohlenwasserstoffe im Öl vorhanden sind, geht aus Untersuchungen von Schimmel & Co.[4]) hervor.

Bei der Verarbeitung eines größeren Postens Linaloeöl ließ sich nämlich als Vorlauf ein ungewöhnlich leichtes, schwach optisch aktives Öl abscheiden ($d_{15°}$ 0,7727; $\alpha_D + 1°46'$), das in mäßigem Vakuum (18 mm) bei 42° zu sieden begann und bei gewöhnlichem Druck zwischen 108 und 170° destillierte. Durch mehrmaliges Fraktionieren über Natrium unter gewöhnlichem Druck wurden Fraktionen erhalten, die optisch inaktiv waren und deren außerordentlich niedrige spezifischen Gewichte für Petroleumkohlenwasserstoffe sprachen. In der Tat wurde durch die Elementaranalyse bewiesen, daß die zwischen 120 und 145° siedenden Anteile aus Octylen und Nonylen und

[1]) Berl. Berichte **42** (1912), 4811.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 80.
[3]) Compt. rend. **121** (1895), 168.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 61.

deren Isomeren bestanden. Eine Fraktion vom Siedepunkt des Octylens und den Eigenschaften $d_{15°}$ 0,7396, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,41255, Sdp. 122 bis 125° gab bei der Analyse auf diesen Kohlenwasserstoff stimmende Werte.

Auch die physikalischen Konstanten und Analysenwerte einer Fraktion vom Siedepunkt des Nonylens stimmten vollkommen mit denen dieses Olefins überein: Sdp. 139 bis 142°, $d_{15°}$ 0,7477, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,41808.

Ob Octylen und Nonylen normale Bestandteile des Linaloeöls sind, oder ob in diesen Fraktionen Kohlenwasserstoffe aus Petroleum vorlagen, mag dahingestellt bleiben. Daß diese dem Linaloeöl zum Zweck der Verfälschung zugesetzt worden seien, ist allerdings wenig wahrscheinlich. Dazu war die gefundene Menge zu gering; sie betrug 1 bis 2%. Vielleicht ist das Auftreten dieser Kohlenwasserstoffe im Linaloeöl dadurch zu erklären, daß das Öl in nicht gereinigten Kanistern, die vorher dem Petroleumversand gedient hatten, verschickt worden war.

Weiter konnte festgestellt werden, daß in den niedrigst siedenden Anteilen des Linaloeöls neben einem eigentlichen Terpen auch ein olefinisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ enthalten ist, das wahrscheinlich mit Myrcen identisch ist. Eine Fraktion, die uns zum Nachweis dieses Körpers diente, hatte nach der Befreiung von Methylheptenon folgende Eigenschaften: Sdp. 63 bis 65° (16 mm), 169 bis 173° (Atmosphärendruck), $d_{15°}$ 0,8243, $\alpha_D + 0° 32'$, $n_{D20°}$ 1,46476. Die Elementaranalyse führte zu stimmenden Zahlen. Durch Behandeln des Terpens mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ein Alkohol von den Eigenschaften des Myrcenols und durch Reduktion ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Konstanten leidlich mit denen des Dihydromyrcens übereinstimmten. Feste Derivate konnten aber weder aus dem Alkohol, noch aus dem Reduktionsprodukt gewonnen werden.

Das oben erwähnte, dem olefinischen Terpen beigemengte Terpen konnte weder durch ein Bromderivat, noch durch ein Nitrosochlorid oder ein Nitrit charakterisiert werden. Für seine Anwesenheit sprach indessen die optische Drehung $\alpha_D + 8° 41'$ einer zwischen 65 und 72° (16 mm) siedenden Fraktion.

Das auf S. 132 erwähnte rechtsdrehende Linaloeöl enthält nach Schimmel & Co. als Hauptbestandteil d-Linalool (Phenyl-

urethan, Smp. 65°; α_D in 10%iger alkoholischer Lösung +1°6')[1]), ferner l-α-Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°)[2]), Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°)[2]) und Nerol (Diphenylurethan, Smp. 51 bis 53°)[2]). Dieser Alkohol dürfte sich auch in dem linksdrehenden Linaloeöl finden.

Verfälschung. Die hin und wieder zu beobachtende Verfälschung des Linaloeöls mit fettem Öl ist leicht durch die Löslichkeitsprobe zusammen mit der stark erhöhten Esterzahl zu ermitteln. Zu bemerken ist, daß gelegentlich Öle mit einer hohen Esterzahl (bis 75) beobachtet worden sind[3]), bei denen eine Verfälschung nicht nachweisbar war und bei denen der hohe Estergehalt auf die Gegenwart von Linalylacetat zurückgeführt werden mußte. Natürlich entsprachen diese Öle auch den unter „Eigenschaften" angegebenen Löslichkeitsanforderungen.

Einmal ist auch eine Verfälschung mit Terpineol[4]) ermittelt worden.

In zweifelhaften Fällen wird eine wiederholte fraktionierte Destillation bei der Beurteilung der Reinheit gute Dienste leisten. Aus guten Ölen wird man 62 bis 70% einer Fraktion vom Siedepunkt des Linalools abtrennen können.

Als Ersatz für Linaloeöl ist in neuerer Zeit mehrfach das Schiuöl (s. Bd. II, S. 528) empfohlen worden. Da eine Verfälschung mit diesem Öle naheliegt, so dürfte es sich empfehlen, darauf zu achten. Schiuöl enthält Campher, und ein Nachweis dieses Ketons in einem Linaloeöl kann als Beweis für die Verfälschung mit Schiuöl angesehen werden. Hierzu kann man nach zwei verschiedenen Verfahren[5]) arbeiten.

Camphernachweis mit Semicarbazidchlorhydrat. 25 g mit Wasserdampf destilliertes Öl werden mit einer Mischung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat, 1 g Natriumacetat und 25 ccm 90%igen Alkohols versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird 1 g Natriumbicarbonat zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand wird in einer Schale auf

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 56.

[2]) *Ibidem* Oktober 1905, 44.

[3]) *Ibidem* Oktober 1912, 82.

[4]) *Ibidem* Oktober 1909, 68.

[5]) *Ibidem* Oktober 1913, 69.

dem Wasserbad etwas eingedunstet und dann abgekühlt. Dabei scheidet sich das Semicarbazon des Camphers ab, dem etwas Hydrazodicarbonamid (Zersetzungsprodukt des Semicarbazidchlorhydrats) beigemengt sein kann. Man filtriert das Semicarbazon ab und löst es in wenig Spiritus; das Hydrazodicarbonamid bleibt dabei ungelöst. Nach Verdunsten des Alkohols erhält man das Camphersemicarbazon, das beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Camphergeruch zeigen muß. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons ist meist nicht scharf, da die Verbindung noch mit andern Beimengungen verunreinigt ist, die sich erst bei öfterem Umkristallisieren entfernen lassen, wozu die geringe Substanzmenge häufig nicht ausreicht.

Mit Hilfe von Semicarbazid läßt sich noch ein Zusatz von 1 % Campher zu Linaloeöl nachweisen, besonders wenn man die Mischung noch länger als 24 Stunden stehen läßt. Eine quantitative Bestimmung ist aber damit nicht möglich, da z. B. bei einmaliger Behandlung einer Mischung von 80 % Linalool und 20 % Campher nur 11 % Campher nach 2 Tagen ermittelt wurden. Außerdem hat die Methode den großen Nachteil, daß sie viel Zeit erfordert.

Sehr viel bessere Resultate werden bei der Campherbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten, die den Camphergehalt schnell und mit großer Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Hierzu gibt man in einen Destillationskolben von 2 Liter Inhalt 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Wasser und läßt dazu unter guter Eiskühlung innerhalb 1/2 Stunde aus einem Tropftrichter 10 g Linaloeöl allmählich zutropfen. Das Öl wird unter starker Erwärmung zu einem löslichen Produkt oxydiert. Wenn die Reaktion vollkommen beendet ist und keine Erwärmung mehr eintritt (nach ca. 2 Stunden), fügt man noch ca. 200 ccm Wasser zu und treibt den unveränderten Campher mit Wasserdampf über.

Auf diese Art war noch ein Zusatz von 1 % Campher sowie von 10 % Schiuöl in Linaloeöl nachweisbar. Die schnell (in ca. 4 Stunden), ausführbare Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung von Campher in mit Schiuölen verfälschten Linaloeölen, wobei man das Wasserdampfdestillat nach Zusatz von Kochsalz mit Äther mehrfach ausschütteln muß. Die

Ätherauszüge werden vereinigt und nach Abdunsten des Äthers der Rückstand gewogen.

Bei Anwendung von 20 g eines Gemisches von

80 % Linalool und 20 % Campher wurden wiedergewonnen		20 %,
95 % " " 5 % " " "		3 bis 4 %,
99 % " " 1 % " " "		0,75 %.

Nach diesem Verfahren wurde in einem Schiuöl ($d_{15°}$ 0,8790; α_D — 11° 10′; S. Z. 0; E. Z. 3,7; lösl. in 3,5 Vol. u. m. 60 %igen Alkohols) ein Camphergehalt von 11,6 % gefunden. Linaloeöle erwiesen sich nach dem einen wie nach dem andern Verfahren als völlig campherfrei.

446. Carana-Elemiöl.

Aus Carana-Elemi von *Protium Carana* (Humb.) L. March. (Familie der *Burseraceae*) erhielten A. Tschirch und O. Saal[1]) ein ätherisches Öl, das im Geruch an Fenchel, Dill und Citronenöl erinnerte und hauptsächlich von 170 bis 172° überdestillierte.

447. Conimaharzöl.

Das unter dem Namen Conimaharz oder Hyawagummi bekannte Harz von *Icica heptaphylla* Aubl. *(Protium heptaphyllum* [Aubl.] L. March., Familie der *Burseraceae)* wird in Britisch-Guayana an Stelle des Weihrauchs zu Räucherungen benutzt. Es enthält geringe Mengen ätherisches Öl[2]), das durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden kann.

Das Öl ist gelblich und geht beim Destillieren größtenteils zwischen 260 und 270° über. Die höchst siedenden Teile haben eine bläulichgrüne Farbe. Durch Destillation über Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff, Conimen, vom Sdp. 264° isoliert. Es ist ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$.

448. Manila-Elemiöl.

Oleum Elemi. — Essence d'Elémi. — Oil of Elemi.

Herkunft und Gewinnung. Manila-Elemi, im Handel auch kurzweg Elemi genannt, ist eine terpentinartige, weiche, weißliche

[1]) Arch. der Pharm. 241 (1903), 149.

[2]) J. Stenhouse u. C. E. Groves, Liebigs Annalen 180 (1876), 253.

Masse, die durch Berührung mit der Luft eintrocknet und dann außen wachsartig wird und dabei eine gelbliche Farbe annimmt. Die botanische Abstammung dieses, auf den Philippinen *„Brea“* genannten Harzes war bis vor kurzem nicht sicher festgestellt. Aus einer Untersuchung von E. D. Merrill[1]) geht hervor, daß der von den Eingeborenen als *„Pili“* bezeichnete, das Elemi liefernde Baum, *Canarium luzonicum* (Miq.) A. Gray (Familie der Burseraceen) ist.

Nach R. F. Bacon[2]) findet der Harzfluß hauptsächlich statt, wenn der Baum neue Blätter ansetzt, das ist in dem wichtigen Produktionsdistrikt Atimonan, Bezirk Tayabas, etwa im Januar und Juni. Zu andern Zeiten des Jahres, wenn der Baum seine Belaubung abwirft, gibt er kein Harz. Die Eingeborenen behacken zur Balsamgewinnung den Baum mit *„Bolos“* genannten Werkzeugen; das Harz fließt darauf aus den Einschnitten und sammelt sich auf der Rinde an, von der es alle paar Tage entfernt wird, ehe es schmutzig oder hart geworden ist. Gesunde, ausgewachsene Bäume können im Jahr durchschnittlich 4 bis 5 kg Balsam liefern; ein großer Baum gab in 2 Monaten sogar 22 kg Elemi. Dieses ist in frischem Zustand, wie es vom Baum abgeschieden wird, stets weich und wird erst bei längerem Verweilen an der Luft und im Sonnenlicht hart. Bei der Destillation mit Wasserdampf gibt das Harz etwa 20 bis 30 % Öl.

Eigenschaften. Das Elemiöl des Handels ist farblos oder hellgelb und hat einen ausgesprochenen Phellandrengeruch. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,914; α_D +35 bis +53°[3]); $n_{D20°}$ 1,479 bis 1,489; S. Z. bis 1,5; E. Z. 4 bis 8; löslich in 0,5 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, meist auch schon löslich in 5 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Mit Natriumnitrit und Eisessig gibt das Öl eine starke Phellandrenreaktion.

Zusammensetzung. Der unter 175° siedende Teil des Öls enthält nach Wallach[4]) d-α-Phellandren. In der Fraktion

---

[1]) Gov. Lab. Pub. Manila **29** (1905), 51.

[2]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 93.

[3]) Ein von Deville (Liebigs Annalen **71** [1849], 353) untersuchtes Öl war stark linksdrehend und wahrscheinlich aus einer andern Elemisorte gewonnen. Vgl. auch J. Stenhouse, *ibidem* **35** (1840), 304.

[4]) Liebigs Annalen **246** (1888), 233; **252** (1889), 102.

vom Sdp. 175 bis 180° ist Dipenten so reichlich vertreten, daß sie sich sehr gut zur Darstellung von Dipentenpräparaten eignet. Nachgewiesen wurde das Dipenten durch das Tetrabromid vom Smp. 125°, durch das Nitrosochlorid und dessen Überführung in das bei 93° schmelzende Carvoxim.

Auch das von Deville[1]) untersuchte Elemiöl ist, da es ein festes Dichlorhydrat lieferte, dipentenhaltig gewesen.

Außer diesen Terpenen enthält Elemiöl neben Polyterpenen auch sauerstoffhaltige Produkte, die schon beim Destillieren für sich, besonders aber mit Kaliumbisulfat, reichlich Wasser abspalten[2]). Sie sind, wie Schimmel & Co.[3]) nachwiesen, acetylierbar, also alkoholischer Natur. Aus dem acetylierten Öl ließ sich ein deutlich nach Krauseminze riechendes Öl herausfraktionieren, das bei 82 bis 83,5° (3 mm) sott und die Acetylierungszahl 196,5 hatte. Die Vermutung, daß hierin der Essigester des im Gingergrasöl aufgefundenen Dihydrocuminalkohols[4]) vorlag, war nicht zu beweisen, immerhin wurde bei der Verseifung der Esterfraktion ein bei 220 bis 230° siedendes Öl erhalten, das im Geruch große Ähnlichkeit mit dem Dihydrocuminalkohol zeigte. Das für diesen charakteristische Naphthylurethan konnte nicht erhalten werden.

Eine von Schimmel & Co. aus dem Öl herausgearbeitete Fraktion vom Sdp. 277 bis 280° war fast inaktiv und gab bei der Oxydation eine bei ca. 170° schmelzende Säure. Die Fraktion ist später von F. W. Semmler[5]) untersucht worden. Dabei zeigte es sich, daß neben geringen Mengen eines Sesquiterpenalkohols der Hauptbestandteil von einem Phenoläther gebildet wird, den Semmler mit dem Namen Elemicin belegte, und der sich als Allyltrimethoxy-3,4,5-benzol erwies. Ein durch Kochen mit konz. Ameisensäure von Beimengungen möglichst befreites Elemicin hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 144 bis 147° (10 mm), d_{20° 1,063, n_D 1,52848. Als Semmler Elemicin in Benzollösung mit Ozon oxydierte, erhielt er nach dem Zersetzen der gebildeten Ozonide mit Wasser neben wenig Trime-

[1]) *Loc. cit.*
[2]) Liebigs Annalen **246** (1888), 233; **252** (1889), 102.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 30.
[4]) *Ibidem* April **1904**, 52.
[5]) Berl. Berichte **41** (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

thylhomogallussäurealdehyd, $C_{11}H_{14}O_4$ (Sdp. 162 bis 165° bei 10 mm; Semicarbazon, Smp. 188°), die Trimethylhomogallussäure, $C_{11}H_{14}O_5$, selbst, die bei 119 bis 120° schmolz und deren Auftreten für die β,γ-Stellung der Doppelbindung beweisend ist. Durch Sieden des Elemicins über Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali trat die Isomerisierung zu der entsprechenden Propenylverbindung, dem Isoelemicin, (Sdp. 153 bis 156° bei 10 mm; $d_{20°}$ 1,073; n_D 1,54679; Dibromid, Smp. 89 bis 90°) ein. Bei der Oxydation mit Permanganat lieferten sowohl Elemicin als auch Isoelemicin Trimethylgallussäure, $C_{10}H_{12}O_5$ (Smp. 169°; Sdp. 225 bis 227° bei 10 mm; Methylester, Smp. 84°, Sdp. 166 bis 167° bei 10 mm). Die Oxydation des Isoelemicins mit Ozon führte in der Hauptsache zu Trimethylgallusaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ (Smp. 75°; Sdp. 163 bis 165° bei 10 mm), dessen Semicarbazon bei 218° schmolz. Das bei 82 bis 84° schmelzende Oxim konnte mit Essigsäureanhydrid in Trimethylgallussäurenitril übergeführt werden, dessen Schmelzpunkt bei 93° lag.

Die Konstitutionsverhältnisse seien an folgenden Formelbildern erläutert:

Elemicin		Isoelemicin		Trimethylgallussäure
$C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$		$C{-}CH{=}CH{-}CH_3$		$C{-}COOH$
HC ⟨ ⟩ CH	→	HC ⟨ ⟩ CH	→	HC ⟨ ⟩ CH
CH_3OC ⟨ ⟩ $COCH_3$		CH_3OC ⟨ ⟩ $COCH_3$		CH_3OC ⟨ ⟩ $COCH_3$
$COCH_3$		$COCH_3$		$COCH_3$

A. M. Clover[1]) hat auf den Philippinen von 31 Bäumen, die durch den Botaniker Merrill als *Canarium luzonicum* bestimmt waren, Elemi-Harz gesammelt und daraus die Öle destilliert. Diese zeigten in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede, doch konnten irgendwelche Beziehungen der Bestandteile zu dem Alter oder Geschlecht der Bäume nicht festgestellt werden. Bei 10 Ölen bestanden die Terpenfraktionen aus reinem d-Limonen, 9 Öle enthielten Phellandren; die Terpenfraktion eines Öls war fast reines Terpinen (Nitrit, Smp. 155°) und die eines andern fast reines Terpinolen (Tetrabromid, Smp. 116°).

[1]) Philippine Journ. of Sc. 2 (1907), A, 1. — Americ. chem. Journ. 39 (1908), 613.

Das Vorkommen von Terpinolen ist bisher in der Natur nicht beobachtet worden und darum sehr bemerkenswert, auch deshalb, weil das terpinolenhaltige Öl ein ganz eigentümliches Verhalten zeigte. Schon das rohe Öl siedete innerhalb eines Grades (den Siedepunkt gibt Clover nicht an) und hatte eine Drehung von +4°. Die Reaktionen auf Terpinen und Phellandren fielen negativ aus; dagegen konnte ein Bromid vom Smp. 116 bis 117° (unter Bräunung und Schäumen) in Form von glänzenden Schuppen (aus Alkohol) gewonnen werden. Hiernach mußte auf die Gegenwart von Terpinolen geschlossen werden, dessen Siedepunkt Wallach zu 185 bis 190°, v. Baeyer bei einem aus dem Tetrabromid regenerierten Präparat zu 183 bis 185° bestimmt hatte. Das terpinolenhaltige Öl wurde nochmals durch Behandeln mit Kalihydrat gereinigt, im Vakuum destilliert und hatte nun die Eigenschaften: Sdp. 173,5 bis 175° (gewöhnlicher Druck), 80 bis 81° (37 mm), $d_{4°}^{30°}$ 0,8360, $\alpha_{D30°}$ +1,7°, $n_{D30°}$ 1,4701. Merkwürdigerweise hatte die Drehung zwischen der zweiten und dritten Destillation stark abgenommen, obwohl das Öl erst einen Tag vorher aus dem Elemiharz gewonnen war. Um eine mögliche Veränderung des Hauptbestandteils des Öls zu beschleunigen, wurde ein Teil davon 3 Stunden in einem geschlossenen Kolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Das Destillat zeigte nunmehr eine Drehung von —7,5° und gab eine nicht sehr starke Phellandrenreaktion (Nitrit, linksdrehend, Smp. 119 bis 120°). Nach fünf weiteren Tagen sollte aus dem gereinigten Öl wieder Terpinolentetrabromid dargestellt werden; statt dessen wurden Kristalle vom Smp. 120° und vom Aussehen des Dipententetrabromids erhalten, die umkristallisiert bei 125° schmolzen. Mittlerweile war auch die Drehung des Öls von +1,7° in —1,6° umgeschlagen; nach weiteren fünf oder sechs Tagen stieg sie auf —9,8°, nach einem weiteren Monat auf —34,5°, ein Beweis, daß in dem Öl spontan eine erhebliche Veränderung vor sich ging. Nach drei weiteren Wochen wurde das Öl mit Dampf destilliert; das Destillat zeigte nach dem Trocknen $\alpha_{D30°}$ —38°, die Umwandlung hatte also wohl ihr Ende erreicht. Das in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellte Tetrabromid schmolz nach einmaliger Kristallisation bei 120 bis 123°, ohne sich zu bräunen; nach weiterer Reinigung bei 125°. Phellandren ließ sich, wohl wegen der Gegenwart von viel Dipenten, nicht mehr durch die Nitritreaktion nachweisen.

Nach Ansicht von Clover ist das ursprünglich im Öl vorliegende, fast reine Terpinolen, das allerdings einen besonders niedrigen Siedepunkt hatte, bei mehrwöchigem Stehen in Dipenten, wenig d-Phellandren und ein unbekanntes linksdrehendes Terpen übergegangen.

Diese Angaben sind so interessant, daß sie verdienen, nachgeprüft zu werden, damit festgestellt wird, auf welche Weise diese wirklichen oder vermutlichen Umlagerungen der erwähnten Terpene zustande kommen.

Ähnliche Untersuchungen über die Elemiölterpene sind von R. F. Bacon[1]) ausgeführt worden, der ebenfalls selbst Elemiproben von 62 botanisch genau bestimmten Bäumen *(C. luzonicum)* in Calaog, Bezirk Tayabas, sammelte. Von den daraus destillierten Ölen enthielten nur 2 d-Limonen, alle übrigen waren phellandrenhaltig. Von 9 Ölen aus Harzproben einer andern Gegend waren 6 limonenhaltig. Andre Elemiproben von Culion und von der Insel Mindanao gaben fast nur aus Pinen bestehende Terpenfraktionen. Bacon nimmt 3 verschiedene Phellandrene an, solche vom Sdp. 165 bis 169°, vom Sdp. 173 bis 175° und vom Sdp. 175 bis 178°.

Weitere Versuche Bacons beschäftigten sich mit den Eigenschaften von Limonen und Phellandren. Bei letzterem wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichts die optische Drehung erheblich herabgesetzt wird, und zwar bedeutend stärker als durch Erhitzen. Limonen ist dagegen gegen Belichtung ziemlich beständig, d. h. seine Drehung nimmt dabei nur sehr wenig ab.

449. Canariumholzöl.

Zu den in Indien gebräuchlichen Riechhölzern gehört nach W. G. Boorsma[2]) ein Holz, das im Drogenhandel als „*Kaju rasamala*“[3]) bezeichnet wird. Es stammt von einer *Canarium*-Art und wird aus Neu-Guinea und den Molukken über Makassar in Java eingeführt. Es verbrennt mit storaxartigem Geruch und

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 93.

[2]) Bull. du Dép. de l'Agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 16.

[3]) Vgl. auch Rasamalaholzöl Bd. II, S. 564.

enthält 0,2 % flüchtiges Öl von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Petroläther entzog dem Holz eine geringe Menge fetten Öls, Äther einen esterartigen Körper (ca. 2 %) und Alkohol ein storaxartig riechendes Produkt (1,6 %).

450. Öl von Canarium villosum.

Unter der Bezeichnung „Pagsainguinöl" hatten Schimmel & Co.[1]) vom Bureau of Science in Manila ein Öl erhalten, das aus dem Harz von *Canarium Cumingii* Engl. dargestellt sein sollte. Nach R. F. Bacon[2]) war diese Angabe unzutreffend, denn als Stammpflanze war inzwischen *Canarium villosum* F. Vill. ermittelt worden.

Das von Schimmel & Co.[1]) untersuchte Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8627, $\alpha_D + 11°3'$, $n_{D20°}$ 1,47245, löslich in 3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation ging das Öl von 158 bis 183° über; größtenteils (70 %) siedete es zwischen 165 und 177°. Den Hauptbestandteil des Öls schien Cymol zu bilden.

Ein andres Öl beschreibt Bacon[2]). Es wurde durch Destillation des Harzes im Vakuum bei 4 bis 6 mm in einer Ausbeute von ca. 11 % gewonnen und hatte denselben Geruch wie das Manila-Elemiöl.

Als Bestandteile wurden nachgewiesen d-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°).

Das Destillationswasser enthielt ziemlich viel Ameisensäure, obgleich sich bei der Darstellung des Öls keine Zersetzung bemerkbar gemacht hatte.

p-Cymol, das Schimmel & Co. im Pagsainguinöl vermutet hatten, wurde nicht gefunden, man darf aber annehmen, daß das Harz von *C. villosum*, ebenso wie dies bei *C. luzonicum* der Fall ist, eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat.

Später haben Schimmel & Co.[3]) die Untersuchung des oben erwähnten Öls wieder aufgenommen. Die Vermutung, daß Cymol in ihm enthalten sei, bestätigte sich, im übrigen haben sie aber andre Kohlenwasserstoffe als Bacon darin gefunden.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 24.
[2]) Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 257.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 73.

Von dem Öl standen nur etwa 45 g zur Verfügung; es ging unter 4 bis 5 mm bei 34 bis 50° über und wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 34°, ca. 20 g, Geruch camphenartig. 2. 34 bis 43°, ca. 5 g, Sdp. 167 bis 171° (gew. Druck). 3. 43 bis 50°, ca. 15 g, Geruch nach Cymol. 4. Rückstand: verharztes Öl.

Die unter gewöhnlichem Druck bei 161 bis 164° destillierenden Anteile der ersten Fraktion, etwa 8 g, wurden mit Eisessig-Schwefelsäure in bekannter Weise hydratisiert und die Esterfraktion (Sdp. 65 bis 80° bei 5 mm) des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Kali verseift. Das verseifte Öl roch zwar deutlich nach Isoborneol, fester Alkohol konnte aber daraus durch Abkühlen nicht erhalten werden. Mangel an Substanz verhinderte, die Anwesenheit von Camphen mit Sicherheit festzustellen.

Anteile der 1. und 2. Fraktion vom Sdp. 164 bis 169°, 7 g, wurden zur Prüfung auf β-Pinen unter Eiskühlung mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Das aus der eingeengten Oxydationsflüssigkeit in den charakteristischen Schuppen des nopinsauren Natrons kristallisierende Salz lieferte nach dem Ansäuern Nopinsäure, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 124 bis 125° schmolz. Die Gegenwart von β-Pinen ist hiermit erwiesen.

Fraktion 3 hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8620, α_D +8°26′. Die Phellandrenreaktion trat nicht ein. Die Hauptmenge destillierte bei 174,5 bis 176°; sie wurde mit Rücksicht auf ihren unverkennbaren Geruch nach p-Cymol zunächst mit verdünnter Permanganatlösung oxydiert, dann wurde das nicht angegriffene, mit Wasserdampf abgeblasene Öl, das fast die gleichen Eigenschaften wie die ursprüngliche Fraktion hatte, mit starker Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur weiteroxydiert. Es gelang, ganz geringe Mengen p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155° und aus dieser beim Erhitzen mit Salzsäure die p-Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 159 bis 160° zu erhalten und damit den Nachweis für die Anwesenheit von p-Cymol zu führen. Jedenfalls aber enthielt das oxydierte Öl außer p-Cymol in größerer Menge noch einen Terpenkohlenwasserstoff. Die in Fraktion 3 enthaltenen Anteile vom Sdp. 176 bis 179° wurden mit negativem Resultat auf Terpinen (Nitrositreaktion) geprüft.

Das untersuchte Pagsainguinöl enthielt also als Hauptbestandteil β-Pinen, ferner p-Cymol und wahrscheinlich auch Camphen.

Das von A. Tschirch[1]) untersuchte Tacamahac-Elemi der Philippinen ist nach Bacon[2]) möglicherweise identisch mit dem Harz von *Canarium villosum*. Es gab bei der Destillation mit Wasserdampf 2 % ätherisches Öl von borneolartigem Geruch, das in der Hauptsache zwischen 170 und 175° überdestillierte. Die höher siedenden Fraktionen (bis 220°) waren gelb und rochen brenzlig. Über 220° ging ein braunes, unangenehm stechend riechendes Öl über[3]).

451. Uganda-Elemiöl.

Afrikanisches oder Uganda-Elemi von *Canarium Schweinfurthii* Engler ist weiß bis blaßgelb und enthält eine beträchtliche Menge dunklerer Stellen und Holz, wodurch es ein schmutziges Aussehen gewinnt. Eine Probe des Harzes enthielt 0,3 % Asche; S. Z. 29,4; V. Z. 44,8 (beide an einem ausgesucht reinen Muster bestimmt); bei der Dampfdestillation wurden hieraus 11,2 % eines blaß strohgelben Öls ($d_{15°}$ 0,8451; $\alpha_D + 79° 20'$) erhalten, das viel Phellandren enthielt[4]).

452. Mauritius-Elemiöl.

Mauritius-Elemi wird von *Canarium paniculatum* (Lam.) Benth. (*Colophonia mauritiana* DC.; *Bursera paniculata* Lam.) gewonnen.

Das Harz lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 3 % Öl, von eigenartigem, an Dill-, Fenchel- und Citronenöl

[1]) Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 440. — A. Tschirch u. O. Saal, Arch. der Pharm. 242 (1904), 362.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 94.

[3]) Aus dem echten Tacamahac des Handels, dessen botanische Abstammung unbekannt ist, gewannen Tschirch u. Saal (*loc. cit.*, 400) etwa 3 % eines gelben ätherischen Öls, dessen Geruch nur ganz entfernt an den der typischen Elemiharze, mehr an Campher und Terpentin erinnerte. Die Hauptmenge des Öls destillierte zwischen 170 und 175° als eine farblose Flüssigkeit über, während zwischen 175 und 210° der Rest als dunkler gefärbter Anteil überging, dem ein etwas brenzliger Geruch anhaftete.

[4]) Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 254.

erinnerndem Geruch; die Hauptmenge ging bei der Destillation von 170 bis 175° über[1]).

453. Rasamalaöl.

Aus dem von den Molukken erhaltenen Harzbalsam von *Canarium microcarpum* Willd. sind in Buitenzorg[2]) durch Destillation 80,4 % Öl erhalten worden: $d_{27°}$ 0,930, $\alpha_D + 0°28'$, V. Z. 2,8. Der Hauptbestandteil des Öls, der aus Sesquiterpenen zu bestehen scheint, siedete von 250 bis 285°. Ein früher[3]) hergestelltes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,924, $\alpha_D - 51°24'$.

454. Öl aus flüssigem Lagambalsam.

Unter der Bezeichnung „*Minjak Lagam*" versteht man in Niederländisch-Indien zwei verschiedene Lagambalsame, von denen der eine flüssig ist, während der andre eine mehr feste Masse[4]) bildet.

Die Stammpflanze des flüssigen Lagambalsams ist nach L. van Itallie und M. Kerbosch[5]), die dessen Öl untersucht haben, *Canarium eupteron* Miq. (Familie der *Burseraceae*). Der Balsam selbst war eine orangegelbe Flüssigkeit von schwach grüner Fluorescenz: $d_{15°}$ 0,912, S. Z. 10,45, V. Z. 14,8. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurden 49 % ätherisches Öl von folgenden Konstanten erhalten: $d_{15°}$ 0,9051, $\alpha_D - 7,5°$, $n_{D24°}$ 1,4972. Mehr als 93 % gingen zwischen 258 und 261° über, das rektifizierte Öl zeigte die Eigenschaften: Sdp. 261 bis 263°, $d_{15°}$ 0,905, $\alpha_D - 7,46°$, $n_{D16,5°}$ 1,49935. Diese Eigenschaften führten zu der Annahme, daß das Öl aus Caryophyllen bestand; tatsächlich lieferte es sowohl den Caryophyllenalkohol (Smp. 92 bis 94°), wie das blaue Nitrosit vom Smp. 111 bis 112°.

Früher hat G. Haußner[6]) aus einem Lagambalsam 33 % Öl ($d_{15°}$ 0,923; $\alpha_D - 9,9°$) gewonnen, das durch Einwirkung von

---

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 437.
[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1912**, 57.
[3]) *Ibidem* **1910**, 50.
[4]) Über das Öl des festen Lagambalsams s. S. 189.
[5]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 199.
[6]) *Ibidem* **221** (1883), 245.

Chlorwasserstoffsäure Kristalle vom Smp. 114° lieferte, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{32}4HCl$ entsprach.

W. R. Tromp de Haas und J. Dekker[1]) haben einen Lagambalsam von elemiartiger Konsistenz (S. Z. 26; V. Z. 30) untersucht, der 21,5 % ätherisches Öl enthielt, über das aber nähere Angaben nicht gemacht worden sind.

In Buitenzorg[2]) sind an zwei Lagamölen folgende Eigenschaften beobachtet worden: Sdp. 245 bis 255°, $d_{26°}$ 0,882 und 0,883, α_D —10° 12′ und —11°, S. Z. 14,5 und 17, V. Z. 15,7 und 20. Die Ausbeute betrug 10,9 und 14,8 %.

455. Kamerun-Elemiöl.

Das in einer Ausbeute von 15 bis 20 % aus einem afrikanischen oder Kamerun-Elemi[3]) erhaltene Öl war eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. d 0,953. Es siedete in der Hauptmenge von 160 bis 175°. Die von 175 bis 200° übergehenden Anteile waren braun gefärbt[4]).

456. Nigeria-Elemiöl.

Ein Elemi aus Süd-Nigeria ist im Imperial Institute[5]) in London untersucht worden. Seine botanische Abstammung ist nicht bekannt. Das Harz war weiß oder blaßgelb bis gelbgrün, von ziemlich fester Konsistenz und durchsetzt mit braunen Stellen und vegetabilischen Resten. S. Z. 55,3; V. Z. 71,9. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8,1 %; dieses war von blaß strohgelber

---

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1909, 66, 81.

[2]) *Ibidem* 1911, 48.

[3]) In einem vor der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrag hat K. Dieterich (Pharm. Ztg. 58 [1913], 774) über westafrikanische (Kamerun-)Elemiharze berichtet, deren botanische Herkunft noch vollständig unbekannt ist. Wahrscheinlich sind die Kamerun-Elemis Sammelprodukte von verschiedenen Burseraceen, unter denen *Canarium Schweinfurthii* (siehe Uganda-Elemiöl S. 147) vertreten ist. In Ossidinge ist durch Dr. Mansfeld eine neue *Canarium*-Art entdeckt worden, die nach ihm *C. Mansfeldianum* benannt wurde und ebenfalls Elemiharz liefert.

[4]) A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. 240 (1902), 320.

[5]) Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 252.

Farbe und enthielt reichliche Mengen Phellandren; als Konstanten des Öls werden angegeben: $d_{15°}$ 0,8686, $[\alpha]_D + 50° 30'$.

Ein zweites Muster (S. Z. 37,8; V. Z. 46,2) enthielt 4,4 % ätherisches Öl.

457. Öl von Dacryodes hexandra.

Westindisches Elemiöl.

Die zu den Burseraceen gehörige, auf Dominica, Martinique und Portorico einheimische *Dacryodes hexandra* Griseb. (*Pachylobus hexandrus* Griseb.) liefert reichliche Mengen eines „*Tabonuco*" genannten Harzes, das von den lebenden Bäumen gesammelt wird. Es findet Verwendung bei der Herstellung von Fackeln und in der Lackfabrikation. Das rohe Harz ist eine sehr zähe, weiße, stark aromatisch riechende Masse, die, nach Ermittlung von A. More[1]), bei der Destillation mit Wasserdampf ungefähr 16 % eines leicht flüchtigen Öls liefert. Schimmel & Co.[2]) erhielten etwas über 16 % Öl. $d_{15°}$ 0,8875; $\alpha_D - 13° 20'$. Bei der fraktionierten Destillation ging das Öl mit Hinterlassung von etwa 12 bis 13 % Rückstand zwischen 156 und 180° über[1]). In der niedrigst siedenden Fraktion wurde l-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 128°) nachgewiesen; die ebenfalls linksdrehende Fraktion 173 bis 176° gab beim Sättigen mit trocknem Chlorwasserstoff ein kristallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 71°, was auf Vorhandensein von l-Sylvestren hindeutete.

Da l-Sylvestren bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden worden war, so schien eine Bestätigung dieses Befundes erwünscht. Schimmel & Co.[3]) nahmen zu diesem Zweck die Untersuchung ihres oben erwähnten, i. J. 1901 destillierten Öls wieder auf, das nunmehr folgende Eigenschaften aufwies: $d_{15°}$ 0,8880, $\alpha_D - 13° 40'$, S. Z. 1,2, E. Z. 11,2, E. Z. nach Actlg. 56,0.

In die entsprechenden Anteile des sorgfältig fraktionierten Öls wurde Salzsäure eingeleitet und aus der Fraktion 168 bis 171° das reinste Chlorhydrat vom Smp. 68° gewonnen, während das aus den Fraktionen 171 bis 178° isolierte Chlorhydrat meist schon bei 63° schmolz, sich am Licht gelb färbte und allmählich etwas

[1]) Journ. chem. Soc. 75 (1899), 718.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 16.

[3]) *Ibidem* April 1914, 46.

zersetzte. Daneben entstanden reichliche Mengen des im Kältegemisch flüssig bleibenden Chlorids.

Zur näheren Charakterisierung des l-Sylvestrens wurden 20 g Chlorhydrat aus der Fraktion 173 bis 175° vom Smp. 68 und $[\alpha]_D - 19{,}5°$ mit 20 g Anilin und 5 ccm Alkohol auf dem Drahtnetz solange erwärmt, bis sich Anilinchlorhydrat abschied, und darauf unter Zusatz von Essigsäure mit Wasserdampf destilliert. Das auf diese Art regenerierte l-Sylvestren (ca. 10 g) zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 172 bis 180°, $d_{15°}$ 0,8604, $\alpha_D - 45° 0'$, $n_{D20°}$ 1,47838. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gab das l-Sylvestren die bekannte intensive Blaufärbung.

Zum sicheren Beweis dafür, daß das in dem Öl von *Dacryodes hexandra* enthaltene Terpen wirklich l-Sylvestren ist, haben Schimmel & Co. das daraus gewonnene l-Chlorhydrat vom Smp. 68° mit der gleichen Menge d-Sylvestrenchlorhydrat vom Smp. 71° gemischt und aus Methylalkohol kristallisiert. Dabei wurde inaktives Carvestrenchlorhydrat vom scharfen Smp. 52° erhalten. Damit war die von A. More nur wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von l-Sylvestren in diesem Öl einwandfrei bewiesen.

In der untersten Fraktion konnte α-Pinen (Sdp. 156 bis 160°) durch seine Nitrolbenzylaminverbindung (Smp. 122°) nachgewiesen werden, während Anteile vom Sdp. 164 bis 167° mehrfach ohne Erfolg auf β-Pinen geprüft wurden. Camphen schien spurenweise in der Fraktion 164 bis 167° zugegen zu sein, da nach der Hydratisierung und Verseifung eine kleine Menge Öl erhalten wurde, die nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat deutlich nach Campher roch.

Familie: MELIACEAE.

458. Cedrelaholzöl.

Etwa zwölf verschiedene Arten der in Amerika einheimischen Gattung *Cedrela* (Familie der *Meliaceae*) liefern ein angenehm riechendes Holz, das zur Herstellung von Zigarren- und Zuckerkisten Verwendung findet und fälschlich auch als Cedernholz bezeichnet wird.

Es sind bisher aus verschiedenen derartigen Hölzern ätherische Öle destilliert worden, aber nur bei einem einzigen ist die botanische Herkunft sicher festgestellt.

1. Cedrelaöl. Aus dem Holz von *Cedrela odorata* L. (*C. cedro* Loefl.; *Cedrus odorata* Mill.) hat F. Rabak[1]) 0,3 % goldgelbes, nach Cedern riechendes ätherisches Öl destilliert. Es hatte die Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,947, $n_{D25°}$ 1,5038, S. Z. 3,9, E. Z. 41,5, E. Z. nach Actlg. 51, trübe löslich in 6 Vol. 80 %igen Alkohols.

2. Cedrelaholz von Corinto (Nicaragua)[2]). Ausbeute 2,3 %. Gelbes Öl vom spez. Gewicht 0,906 und dem Drehungswinkel α_D — 17° 23′.

3. Cedrelaholz aus Cuba[2]). Ausbeute 1,75 %. Schwach gelb gefärbtes Öl vom spez. Gewicht 0,923 und dem Drehungswinkel α_D + 18° 6′. Es enthält große Mengen Cadinen, dessen linksdrehendes, bei 118° schmelzendes Chlorhydrat dargestellt wurde.

4. Cedrelaholz vom La Plata[2]). Ausbeute 0,59 %. Optisch inaktives Öl von hellblauer Farbe und dem spez. Gewicht 0,928.

5. Cedrelaholz aus Punta Arenas (Costa Rica)[2]). Ausbeute 3,06 %. Hellblaues, von 265 bis 270° siedendes Öl. Spez. Gewicht 0,915; α_D — 5° 53′. Besteht größtenteils aus Cadinen, wie durch Darstellung des bei 118° schmelzenden Dichlorhydrats dargetan wurde.

6. Cedrelaholz von *Cedrela brasiliensis* (*Cedrela odorata* L.?) aus Porto Alegre[3]). Aus den Sägespänen dieses Holzes wurde nur 0,5 % eines hellblau gefärbten Öls vom spez. Gewicht 0,9348 und dem Drehungswinkel α_D — 0° 22′ erhalten. Das Öl ist vielleicht identisch mit dem erwähnten La Plata Cedrelaholzöl.

459. Öl von Cedrela Velloziana.

Cedrela Velloziana Roem., ein 30 bis 45 m hoher Baum, ist in Brasilien als rote oder wohlriechende Ceder bekannt.

Die frischen, knoblauchartig riechenden Kapseln lieferten bei der Destillation 0,007 % gelbes, dünnflüssiges ätherisches Öl von

[1]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 486.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 41.

[3]) *Ibidem* April 1896, 69. Nach dem Index Kewensis ist *Cedrela fissilis* Vell. synonym mit *C. brasiliensis* Juss.

penetrantem, unangenehmem, etwas asafoetidaähnlichem Geruch. Es war leichter als Wasser und verursachte auf der Haut Röte, aber keine Blasen.

Die lufttrockne Rinde gab 0,019 % ätherisches Öl, dünnflüssig, von gelber Farbe, leichter als Wasser, von penetrantem, terpentinähnlichem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack[1]).

Familie: POLYGALACEAE.

460. Senegawurzelöl.

Die dem östlichen Nordamerika angehörende Senega, *Polygala Senega* L. (Familie der *Polygalaceae*), enthält nach L. Reuter[2]) in ihrer Wurzel 0,25 bis 0,33 % ätherisches Öl, das aus einem Gemisch von Methylsalicylat und einem Ester der Baldriansäure besteht.

Auch eine Anzahl andrer Arten der Gattung *Polygala* geben bei der Destillation Salicylsäuremethylester. P. van Romburgh[3]) fand diesen Ester in den Wurzeln von *Polygala variabilis* H. B. et K. *β. albiflora* DC., von *Polygala oleifera* Heckel und *Polygala javana*.

Bourquelot[4]) wies Methylsalicylat in den Wurzeln von *Polygala vulgaris* L., *Polygala calcarea* F. Schultz und *Polygala depressa* Wenderoth nach.

Aus den Untersuchungen Bourquelots geht hervor, daß das Methylsalicylat in der Wurzel nicht als solches fertig gebildet ist, sondern erst durch Einwirkung eines Enzyms, das er mit Gaultherase[5]) bezeichnet, auf das Glucosid Gaultherin entsteht.

---

[1]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 356.

[2]) Arch. der Pharm. **227** (1889), 313.

[3]) Recueil des trav. chim. des P.-B. **13** (1894), 421; Chem. Zentralbl. 1895, I. 848.

[4]) Compt. rend. **119** (1894), 802. — Journ. de Pharm. et Chim. V. **30** (1894), 96, 188, 433; VI. **3** (1896), 577.

[5]) Von A. Schneegans Betulase genannt (Journal der Pharmacie von Elsaß-Lothringen **23** [1896], 17).

Familie: EUPHORBIACEAE.

461. Cascarillöl.

Oleum Cascarillae. — Essence de Cascarille. — Oil of Cascarilla.

Herkunft. Die hauptsächlich in der Pharmazie angewandte, von den Bahama-Inseln kommende Cascarillrinde von *Croton Eluteria* Bennett und von *C. Cascarilla* Bennett (Familie der *Euphorbiaceae*) gibt bei der Destillation 1,5 bis 3% ätherisches Öl.

Eigenschaften. Cascarillöl ist gelb bis grünlich und hat einen schwachen, aromatischen Geruch und Geschmack. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,925; α_D +1 bis +13°; $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,496; S. Z. 3 bis 9; E. Z. 5 bis 12; E. Z. nach Actlg. (5 Bestimmungen) 67 und 72. In 90%igem Alkohol ist es leicht löslich.

Zusammensetzung. Durch die älteren Untersuchungen ist kein Bestandteil sicher ermittelt worden. K. Voelckel[1]) trennte das Öl durch Fraktionieren mit Wasserdampf in zwei Portionen. Der erste Teil war dünnflüssig, siedete bei 173°, hatte das spez. Gewicht 0,862 und war fast sauerstofffrei. Das später überdestillierende Öl war dickflüssig und sauerstoffhaltig. Nach Gladstone[2]) besteht das Öl aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine nach Citronen riecht, bei 172° siedet und wahrscheinlich Dipenten ist[3]). Der zweite Kohlenwasserstoff wird als dem Calmusöl ähnlich bezeichnet und ist vermutlich ein Sesquiterpen.

Eine neuere Arbeit von G. Fendler[4]) gewährt einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Öls. Die saure Reaktion des von ihm untersuchten Cascarillöls ($d_{15°}$ 0,914; $[\alpha]_{D15°}$ +4,81°) war durch einen Gehalt von etwa 2% freier Säure bedingt, die durch Ausschütteln des mit Äther verdünnten Öls mit schwacher Sodalösung abgetrennt wurde. Durch fraktionierte Destillation

[1]) Liebigs Annalen **35** (1840), 307; vgl. auch Trommsdorff, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **26**, II (1833), 136.

[2]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 547.

[3]) J. W. Brühl, Berl. Berichte **21** (1888), 152.

[4]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 671. — H. Thoms, Apotheker Ztg. **14** (1899), 562.

konnte das Säuregemisch in ein flüssiges Destillat und einen kristallinischen Rückstand geschieden werden. Ersteres bestand aus einer mit Undecylensäure isomeren Säure $C_{11}H_{20}O_2$, die den Namen Cascarillsäure erhielt. Sie siedet bei 270°, hat bei 20° das spezifische Gewicht 0,9324 und schmilzt bei —18°. Der Schmelzpunkt des Amids $C_{10}H_{19}CONH_2$ liegt bei 78°. Der bereits erwähnte kristallinische Destillationsrückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 58° und bestand nach der Analyse der Silbersalze aus einem Gemenge von 80 % Palmitin- mit 20 % Stearinsäure.

Nachdem die Säuren entfernt waren, wurde das Öl mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt, und auf diese Weise 0,3 % Eugenol isoliert (Benzoylverbindung, Smp. 71°; Analyse).

Die niedrigst siedenden Anteile des Cascarillöls gingen von 155 bis 157° über. Ihr spezifisches Gewicht war 0,845 bei 20°, der Drehungswinkel $\alpha_D + 2,11°$ bei 21°. Durch Anlagerung von 1 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Brom entstanden ölige Verbindungen. Der Schmelzpunkt des Nitrosochlorids lag bei 91 bis 92°, der des Nitrolpiperidids bei 112°. Nach diesen Resultaten ist das Terpen als nicht identisch mit Pinen anzusehen.

In der von 170 bis 173° siedenden Fraktion wurde durch Darstellung des cymolsulfosauren Bariums sowie der bei 155 bis 156° schmelzenden p-Oxyisopropylbenzoësäure Cymol nachgewiesen. Vermutlich war neben dem Cymol auch etwas l-Limonen zugegen.

Die hochsiedenden Bestandteile des Cascarillöls werden aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 255 bis 257° und 260 bis 265°, sowie aus einem zwischen 280 und 290° siedenden Alkohol $C_{15}H_{23}OH$ gebildet. Keiner dieser drei Körper gab charakteristische Derivate.

462. Öl von Croton gratissimus.

Der in Südafrika einheimische Strauch *Croton gratissimus* Burch. *(Euphorbiaceae)* wird daselbst seines Wohlgeruchs wegen als Parfüm benutzt[1]).

Er ist in Deutsch-Südwestafrika sehr verbreitet und findet bei den Eingeborenen zur Herstellung von Salben Verwendung.

---

[1]) D. A. Rosenthal, Heil-, Nutz- und Giftpflanzen aller Länder. Erlangen 1862, S. 835.

Eine Probe von Früchten und Blättern lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 0,7 % eines grünlichen, im Geruch an Calmusöl erinnernden Öls[1]).

463. Öl von Cathetus fasciculata.

Die im südlichen China und in Cochinchina vorkommende Euphorbiacee *Cathetus fasciculata* Lour. (*Phyllanthus cochinchinensis* Muell.) enthält ein ätherisches Öl, von dem Schimmel & Co.[2]) eine kleine Probe aus Annam (Hinterindien) erhalten haben. Die Pflanze ist dort unter dem Namen „Bruyère[3]) d'Annam" bekannt. Das Öl war von bläulichgrüner Farbe und erinnerte im Geruch etwas an Cajeputöl. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,8897, $\alpha_D - 4°34'$, $n_{D20°}$ 1,47544, S. Z. 1,9, E. Z. 3,7, E. Z. nach Actlg. 44,8 = 12,7 % $C_{10}H_{18}O$, löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol reichten noch nicht 10 Volumen zur Lösung aus. Von Bestandteilen ist Cineol zu nennen, das durch die Jodolverbindung (Smp. 112°) identifiziert wurde. Dem Geruch nach zu urteilen, sind auch Cymol und Linalool zugegen.

Ganz ähnlich verhielt sich ein derselben Firma vor Jahren unter dem Namen „Essence de bruyère du Tonkin" bemustertes Öl, nur war hier die Drehungsrichtung eine andre: $d_{15°}$ 0,8787, $\alpha_D + 10°32'$, $n_{D20°}$ 1,47009, S. Z. 1,7, E. Z. 5,9, E. Z. nach Actlg. 45,2, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Auch hier konnte Cineol durch die Jodolreaktion nachgewiesen werden. Man kann also annehmen, daß für dieses Öl gleichfalls *Cathetus fasciculata* als Stammpflanze in Frage kommt.

464. Öl von Excoecaria Agallocha.

Unter den in den Tropen gebräuchlichen Riechhölzern spielt das Excoecariaholz von *Excoecaria Agallocha* L. (Familie der *Euphorbiaceae*) eine gewisse Rolle[4]). Es wird in einigen Teilen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 110.

[2]) *Ibidem* April **1914**, 100.

[3]) Eine australische „Essence de bruyère", deren botanische Herkunft unbekannt ist, ist im Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 100 beschrieben. Angenehm aromatisch riechendes Öl von blaßgrünlichblauer Farbe (Spuren Kupfer): $d_{15°}$ 0,8587, $\alpha_D + 2°44'$, löslich in 4,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

[4]) W. G. Boorsma, Bull. du dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1.

von Niederländisch-Indien unter dem Namen *„Menengen"* zu Räucherzwecken angewandt, doch brennt nur das Kernholz weniger alter Bäume mit aromatischem Rauch. In verharztem Zustand ist das Holz völlig geruchlos, sehr hart, rotbraun, stellenweise fast schwarz, auf dem Durchschnitt glänzend und hat bitteren Geschmack.

Mit Wasserdampf flüchtige Produkte sind in erheblicher Menge nicht vorhanden. Durch Ausziehen mit Petroläther wurden 24 % einer hellgelben, firnisartigen Masse gewonnen, die aus einem Gemenge zweier Säuren und eines Esters bestand, die noch nicht näher charakterisiert werden konnten. Das weitere Extrahieren des Holzes mit Äther ergab 12 % Extrakt, das einen Ester enthielt, dessen Alkohol bei 85° schmilzt. Durch darauffolgende Behandlung mit Alkohol wurden 10 % Extrakt gewonnen, das durch Chloroform in zwei Teile zerlegt werden konnte.

465. Stillingiaöl.

Die purgierend wirkende Wurzel der in Nordamerika von Virginia bis Florida einheimischen, und westwärts bis Kansas und Texas verbreiteten *Stillingia sylvatica* L. (Familie der *Euphorbiaceae*) gibt bei der Destillation 3,25 % eines hellgelben, auf Wasser schwimmenden Öls[1]).

466. Öl von Euphorbia pilulifera.

Euphorbia pilulifera L., eine von den Fidschi-Inseln stammende Euphorbiacee, enthält nach F. B. Power und H. Browning[2]) 0,018 % flüchtiges Öl vom Sdp. 235 bis 260°, das die Farbreaktion auf Furfurol gibt.

Familie: ANACARDIACEAE.

467. Mastixöl.

Oleum Masticis. — Essence de Mastice. — Oil of Mastiche.

Herkunft. Mastix ist der an der Luft eingetrocknete Harzsaft des zur Familie der *Anacardiaceae* gehörenden, immergrünen

[1]) W. Bichy, Americ. Journ. Pharm. 57 (1885), 531.
[2]) Pharmaceutical Journ. 90 (1913), 506.

Baumes *Pistacia Lentiscus* L. Er wächst auf mehreren Mittelmeerinseln und den südlichen Küsten des Mittelmeeres bis Marokko und den Kanarischen Inseln. Die Harzgewinnung findet aber hauptsächlich auf der Insel Chios statt, wo der Baum zu diesem Zwecke kultiviert wird. Aus den in die Rinde des Stammes und stärkerer Zweige gemachten leichten Einschnitten quillt der Harzsaft allmählich aus und trocknet zu kugligen, farblosen Körnern ein.

Mastix gibt bei der Destillation 1 bis 3 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Mastixöl ist farblos und riecht kräftig balsamisch nach dem Ausgangsmaterial[1]). $d_{15°}$ 0,857 bis 0,903; α_D + 22 bis + 34°; $n_{D20°}$ 1,468 bis 1,476; S. Z. bis 5; E. Z. 2,5 bis 19; E. Z. nach Actlg. 17 bis 21 (3 Bestimmungen); es löst sich ziemlich schlecht in Alkohol, von 90 %igem sind 4 bis 10 Vol. und von 95 %igem 0,2 bis 2 Vol. zur Lösung erforderlich, die aber meist nicht ganz klar ist und bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz bis Trübung zeigt.

Zusammensetzung. Das Öl beginnt bei 155° zu sieden[2]) und geht größtenteils bei 160° über. Mit verdünnten Säuren bildet es Terpinhydrat. Hiernach schien der Hauptbestandteil des Mastixöls d-Pinen zu sein; um diesen Kohlenwasserstoff direkt nachzuweisen, wurde das bei der Wasserdampfdestillation zuerst übergehende Destillat gesondert aufgefangen und näher untersucht[3]). Es hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 156 bis ca. 170°, $d_{15°}$ 0,8599, α_D + 32° 57′, $n_{D20°}$ 1,46925. Eine Phellandrenreaktion mit salpetriger Säure wurde nicht erhalten. Eine Fraktion vom Siedepunkt 156 bis 157° ($d_{15°}$ 0,8615; α_D + 39° 14′) gab eine ganz minimale Abscheidung eines bei 106° schmelzenden Nitrosochlorids (Benzylaminbase, Smp. 123 bis 124°). Die geringe Ausbeute an Nitrosochlorid aus einer so stark aktiven Pinenfraktion machte die gleichzeitige Anwesenheit von aktivem und inaktivem α-Pinen wahrscheinlich. Zum Nachweis beider wurde versucht, durch Permanganatoxydation daraus die entsprechenden Pinonsäuren zu erhalten. Es war aber nur möglich, d-α-Pinen durch Oxydation zu d-Pinonsäure vom Smp. 104° ($[\alpha]_D$ + 90,15°

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 64.

[2]) F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. 219 (1881), 170.

[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[8,8717 %ige Lösung in Chloroform]; Semicarbazon, Smp. 204°) nachzuweisen. Es scheint jedoch, daß auch noch ein andrer Kohlenwasserstoff in diesem Anteil vorhanden ist, denn es hatten sich, neben den Pinonsäuren, Säuren vom Smp. 95 bis 98° und 183 bis 185° gebildet, die nicht näher identifiziert wurden. Anteile vom Siedepunkt 159 bis 162°, in denen β-Pinen oder Sabinen vermutet werden konnte, lieferten bei der Oxydation mit Permanganat nicht die für diese beiden Verbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte, sondern nur Oxalsäure.

Im Mastixöl kommt demnach neben wenig inaktivem α-Pinen hauptsächlich d-α-Pinen vor; außerdem scheint noch ein andres, bisher nicht zu charakterisierendes Terpen anwesend zu sein.

Ein aus den Blättern des Mastixbaumes gewonnenes Öl[1]) zeigte die Eigenschaften: d 0,887, $\alpha_D + 3°$. Es enthielt 5,8 % Ester und 13,5 % acetylierbare Bestandteile, ferner Pinen und vermutlich auch andre Terpene und Sesquiterpene. Im Geruch erinnert es an Rauten- und Sadebaumöl.

468. Chios-Terpentinöl.

Herkunft. Der schon den Alten[2]) bekannte Chios-Terpentin wird durch Einschnitte in den Stamm der im Orient verbreiteten *Pistacia Terebinthus* L. (Familie der *Anacardiaceae*) hauptsächlich auf der Insel Chios gewonnen. Der Chios-Terpentin hat die Konsistenz des gewöhnlichen Coniferen-Terpentins und besteht wie dieser aus einem Gemenge von Harz mit ätherischem Öl. Bei der Destillation mit Wasserdampf werden aus diesem Terpentin ca. 14 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Chios-Terpentinöl hat einen angenehmen, mild terpentinartigen Geruch, der zugleich etwas an Macis und Campher erinnert. $d_{15°}$ 0,868 bis 0,869; $\alpha_D + 12°6'$[3]) bis $+ 19°45'$[4]).

---

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 403.

[2]) Chios-Terpentin ist der τέρμινθος des Theophrastus und der τερέβινθος andrer Autoren. Von dieser Bezeichnung leitet sich das jetzt für den Harzsaft der verschiedenen *Pinus*-Arten gebräuchliche Wort „Terpentin" ab. F. A. Flückiger and D. Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 166.

[3]) Flückiger, Arch. der Pharm. **219** (1881), 170.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 57.

Zusammensetzung. Das Öl siedet nach der Behandlung mit Natrium bei 157° und hat, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$. Das Destillat gab mit trockner Salzsäure gesättigt nach einigen Wochen eine feste Verbindung[1]). Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß das Chiosterpentinöl, ebenso wie das gewöhnliche Terpentinöl, zum größten Teil aus α-Pinen besteht.

Aus dem Harzsaft von *Pistacia Terebinthus* var. *palaestina* Engl. hat L. Reutter[2]) 11% ätherisches Öl erhalten, aus dem sich kleine Borneolkristalle (nähere Angaben fehlen) abschieden. Das Öl hatte die Dichte 0,8516; α_D —17° 18'; n 1,4622.

469. Schinusöle.

Herkunft. Der in Südamerika einheimische Mollebaum oder peruanische Pfefferbaum, *Schinus Molle* L., Familie der *Anacardiaceae,* wird seiner schön gefiederten Blätter und wohlriechenden gelben Blütentrauben wegen in Südeuropa häufig angepflanzt. Die aromatischen Beeren dienen zur Bereitung eines weinartigen Getränks. Sie schmecken zuerst süß, später gewürzhaft und zuletzt scharf pfefferartig und finden in Griechenland vielfach an Stelle von Pfeffer Verwendung. Im Geruch ähneln sie, ebenso wie die Blätter, dem Elemi, erinnern aber auch an Pfeffer und Wacholder.

ÖL DER FRÜCHTE.

Ausbeute. Die Früchte geben bei der Destillation 3,35[3]) bis 5,2%[4]) ätherisches Öl.

Eigenschaften. Dünnflüssiges, nach Phellandren riechendes Öl. Schimmel & Co.[4]) fanden folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,850, α_D + 46° 4' bei 17°, löslich in 3,3 und mehr Teilen 90%igen Alkohols. Ein in Mexico gewonnenes Öl zeigte[5]): $d_{15°}$ 0,8600, α_D + 42° 30', E. Z. 25,2, E. Z. nach Actlg. 56,5; anfangs klar löslich

---

[1]) Flückiger, Arch. der Pharm. **219** (1881), 170.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **51** (1913), 537.

[3]) H. Helbing, Jahresb. der Pharm. **1887**, 25.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 49.

[5]) *Ibidem* April **1908**, 124.

in 98 %igem Alkohol, bei Zusatz von 2 Vol. und mehr starke Trübung.

Zusammensetzung. Durch Einleiten von Salzsäure in die niedrigst siedenden Anteile des Öls erhielt G. Spica[1]) ein festes, bei 115° schmelzendes Monochlorhydrat, dessen Bildung wahrscheinlich auf α-Pinen zurückzuführen ist. Ein Nitrosochlorid konnte aus der bis 170° siedenden Fraktion eines von E. Gildemeister und K. Stephan[2]) untersuchten Öls nur in minimaler Menge erhalten werden, woraus hervorgeht, daß nur ein kleiner Teil des Öls, schätzungsweise höchstens ½ %, aus Pinen bestehen kann. Die Hauptmasse siedete von 170 bis 174° (d 0,839; $\alpha_D + 60°21'$) und gab mit Natriumnitrit und Eisessig eine kräftige Phellandrenreaktion. Wie aus dem optischen Verhalten der verschiedenen Kristallisationen des Nitrits hervorgeht, ist das Phellandren des Schinusöls ein Gemenge von viel Rechts- mit sehr wenig Links-Phellandren. Nach Wallach[3]) besteht es in der Hauptsache aus d-α-Phellandren, möglicherweise ist aber auch etwas β-Phellandren zugegen.

Durch Alkali läßt sich aus dem Öl ein Phenol ausschütteln, das Spica wegen des bei 156° liegenden Schmelzpunktes seines Nitrits für Thymol[4]) ansprach. In dem von Gildemeister und Stephan untersuchten Öl war Carvacrol (Isocyanatverbindung, Smp. 140°), jedoch kein Thymol enthalten.

Spica beobachtete in der von 180 bis 185° siedenden Fraktion, die längere Zeit dem Licht ausgesetzt gewesen war, einen kristallinischen, bei 160° schmelzenden Körper und vermutete dessen Indentität mit dem von Sobrero zuerst aufgefundenen Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O, H_2O$, was aber ausgeschlossen ist, da Pinolhydrat schon bei 131° schmilzt.

ÖL DER BLÄTTER.

Eigenschaften. Bei einem in Mexico destillierten Öl[5]) wurde gefunden: $d_{15°}$ 0,8583, $\alpha_D + 44°50'$, $n_{D20°}$ 1,47665, E. Z. 7,2. Ein

[1]) Gazz. chim. ital. 14 (1884), 204; Jahresber. d. Chem. 37 (1884), 1462.

[2]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 589.

[3]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905, Heft 1, 2; Chem. Zentralbl. 1905, II. 674.

[4]) Nitrosocarvacrol schmilzt bei 153°.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 124.

Öl aus Algier[1]) hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8658, α_D + 65° 20', E. Z. 3,4, E. Z. nach Actlg. 40,4. Zwei Destillate, die in Algier und in Grasse aus Zweigen mit Blättern gewonnen waren, verhielten sich wie folgt[1]): $d_{15°}$ 0,8634 und 0,8696, α_D + 50° 54' und + 46° 13', E. Z. 5,5 und 8,2, E. Z. nach Actlg. 29,4 und 43,4.

Zusammensetzung. Das Blätteröl enthält, wie das Öl der Früchte, große Mengen Phellandren[2]).

470. Öl von Rhus Cotinus.

Aus den jungen Zweigen des Perückenbaumes, *Rhus Cotinus* L. *(Cotinus coggygria* Scop., Familie der *Anacardiaceae)*, haben G. Perrier und A. Fouchet[3]), in einer Ausbeute von 0,1 %, ein farbloses ätherisches Öl destilliert, das schwach nach Terpentinöl roch und folgende Eigenschaften hatte: $d_{15°}$ 0,875, α_D + 13°, n_D 1,4693, S. Z. 6,1, V. Z. 34,3. Es löste sich in 17 Teilen 80 %igen, 10 Teilen 85 %igen und 3 Teilen 90 %igen Alkohols. Mit 94 %igem Alkohol mischte es sich in jedem Verhältnis.

Ein aus Blättern und Blüten hergestelltes Öl desselben Baumes, das ihnen aus Südfrankreich als „Essence de Fustet" zugesandt worden war, haben Schimmel & Co.[4]) untersucht. Der Geruch des schwach blaßgelben, nahezu farblosen Öls war der wenig charakteristische der Terpene, vielleicht schwach an Neroli erinnernd. Es wurden folgende Konstanten ermittelt: $d_{15°}$ 0,8710, α_D + 32° 54', $n_{D20°}$ 1,4887, S. Z. 0,9, E. Z. 20,4, lösl. in 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Die Destillation ergab, daß das Öl fast nur aus Terpenen bestand. Bei der Prüfung der niedrigst siedenden Fraktion vom Sdp. 161 bis 164° ($d_{15°}$ 0,8563) auf Camphen mit Eisessig-Schwefelsäure wurde Isobornylacetat erhalten, das bei der Verseifung Isoborneol ergab. β-Pinen ließ sich in dem Anteil vom Sdp. 164 bis 167° nicht mit Sicherheit nachweisen. Es entstanden bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat allerdings glänzende Blättchen eines schwerlöslichen Natriumsalzes, die viel-

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1909, 36. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 1107.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 124.

[3]) Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 1074.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 84.

leicht nopinsaures Natrium darstellten. Phellandren war in dem bei 170 bis 174° übergehenden Öl nicht enthalten. Dagegen war eine Fraktion vom Sdp. 174 bis 176° ($d_{15°}$ 0,8454; $\alpha_D + 54°40'$) limonenhaltig (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°; Dipentendihydrochlorid, Smp. 50°).

471. Öl von Rhus aromatica.

Die Rinde von *Rhus aromatica* Ait. lieferte bei der Destillation 0,07 % eines dunkelbraunen, sauer reagierenden Öls, das in der Kälte feste Anteile ausschied und bei —15° ganz fest wurde. $d_{22°}$ 0,954; S. Z. 48,53; E. Z. 16,8. Es enthält Palmitinsäure und ein Phenol[1]).

Familie: AQUIFOLIACEAE.

472. Paraguayteeöl.

Aus den getrockneten Paraguayteeblättern (von *Ilex paraguariensis* A. St. Hill. und andern *Ilex*-Arten, Familie der *Aquifoliaceae*) erhielt H. Haensel[2]) 0,775 % eines festen, dunkelgelben, bei 26,5° schmelzenden Öls. $d_{15°}$ 0,8875; $[\alpha]_{D20°} + 3,73°$; S. Z. 61; V. Z. 91.

Familie: CELASTRACEAE.

473. Öl von Evonymus atropurpureus.

Aus der Wurzelrinde der Celastracee *Evonymus atropurpureus* Jacq. gewann H. Rogerson[3]) 0,01 % ätherisches Öl, das zwischen 120 und 160° (25 mm) siedete. Es zeigte eine starke Furfurolreaktion. Beim Stehen setzte sich aus dem Öl ein bei 120° schmelzender Körper ab, vielleicht Furan-β-monocarbonsäure.

[1]) H. Haensel, Apotheker Ztg. **26** (1911), 387.
[2]) Pharm. Ztg. **49** (1904), 335.
[3]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 1042.

Familie: SAPINDACEAE.

474. Öl von Serjania serrata.

Aus den frischen Blättern der in Brasilien einheimischen Liane *Serjania serrata* Radlkofer erhielt Th. Peckolt[1]) bei der Destillation mit Dampf 0,1 % ätherisches Öl. $d_{15°}$ 0,917. Der Geruch war eigentümlich, penetrant, bisamähnlich.

Auch die Blätter von *Serjania piscatoria* Radlkofer gaben bei der Destillation 0,03 % eines dünnflüssigen, nach Tabak und Bisam riechenden ätherischen Öls[2]).

Familie: VITACEAE.

475. Cognacöl.

Oleum Vitis Viniferae. — Huile Volatile de Cognac ou de Lie de Vin. — Oil of Cognac.

Herkunft und Gewinnung. Das spezifische, dem Wein (von *Vitis vinifera* L., Familie der *Vitaceae*) und dem Cognac eigentümliche Aroma wird durch das ätherische Weinfuselöl hervorgebracht. Es führt auch die Namen Cognacöl, Drusenöl, Weinbeeröl, Weinhefenöl oder Weinöl und ist das Produkt der Gärungstätigkeit der Weinhefe. Deshalb findet es sich auch hauptsächlich in der aus dem Weine nach Beendigung der Gärung am Boden abgesetzten Hefe. Der Wein selbst enthält nur verschwindend kleine Mengen davon aufgelöst, nämlich in 40000 Teilen nur 1 Teil Öl.

Über die Bukettbildung beim Wein hat A. Rosenstiehl[3]) Untersuchungen angestellt und gefunden, daß die Blume des Weins, außer von der Beschaffenheit der Traube, von der Hefe abhängt, die spontan auf dem Wein wächst. Über die chemischen Vorgänge hierbei ist noch nichts Genaues bekannt, man nimmt

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 366.

[2]) *Ibidem*, 362.

[3]) Compt. rend. **146** (1908), 1224, 1417; **147** (1908), 150. — Chem. Ztg. **32** (1908), 814, 865; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 260, 534, 816, 1120.

an, daß ein Glucosid bei der Bukettbildung eine Rolle spielt, das durch ein der Hefe entstammendes Enzym unter Bildung eines wohlriechenden Stoffes gespalten wird.

Zur Darstellung des Cognacöls werden entweder die nach dem Abziehen des klar gewordenen Weins in den Fässern verbleibenden Rückstände (flüssige Weinhefe) destilliert, oder es gelangen die nach Abpressen der Flüssigkeit zurückbleibenden Hefekuchen zur Verarbeitung. Die Destillation wird in den Weingegenden meist in sehr primitiver Weise ausgeführt. Als Destillationsapparat diente früher ein mit Blei ausgeschlagenes und mit einem Kühler verbundenes Faß[1]), dessen Inhalt mit direktem Dampf geheizt wurde.

Nach einer andern Beschreibung[2]) werden gewöhnliche Branntweinblasen benutzt, die mit Feuer geheizt werden, und die, um das Anbrennen der Hefe zu verhüten, mit einem Rührwerk versehen sind.

Vor der Destillation werden zuweilen zu der mit Wasser angerührten Hefe Zusätze verschiedener Art, deren Zweck nicht recht einzusehen ist, gemacht. Nach A. Rautert[1]) fügt man auf 50 kg Drusen 250 g Schwefelsäure hinzu, wodurch die Masse dünnflüssiger werden soll. In der Pfalz setzt man zu dem Gemisch von 1 Teil Drusen mit 5 Teilen Wasser 2 % frisch gelöschten Kalk, 1 % Pottasche und 1 % Kochsalz. Das in der Vorlage aufgefangene Öl schwimmt auf dem alkoholhaltigen Wasser, aus dem durch Kohobation noch weitere Mengen Öl gewonnen werden. Die Ausbeute an Cognacöl aus Hefekuchen wird zu 0,036 bis 0,066 % angegeben. Schimmel & Co. erhielten jedoch aus rheinischen und Pfälzer Weinhefen 0,07 bis 0,12 % Cognacöl.

Eigenschaften. Das rohe, meist durch Kupfer grün gefärbte Cognacöl enthält große Mengen freier Fettsäure, die, weil geruchlos, als wertloser Ballast zu betrachten ist. Zur Reinigung wird deshalb das Öl durch Ausschütteln mit Weinsäurelösung zunächst von Kupfer, dann durch Behandeln mit Sodalösung von den Fettsäuren befreit und bildet in diesem Zustand die zweite Qualität Cognacöl. Die feinste Sorte wird durch Rektifikation des so ge-

---

[1]) Dingl. polytechn. Journ. **143** (1857), 71; Chem. Zentralbl. **1857**, 57.

[2]) Chemist and Druggist **50** (1897), 183.

reinigten Öls hergestellt. Hierbei wird noch ein Teil der schwach riechenden Ester der höheren Fettsäuren zurückgehalten, wodurch das Destillat natürlich an Stärke zunimmt. Die physikalischen Eigenschaften dieser drei Sorten, des rohen, gereinigten und rektifizierten Öls sind sehr verschieden. Da aber kein genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, so lassen sich allgemein gültige Unterscheidungsmerkmale nicht aufstellen.

Cognacöl besitzt einen betäubenden, im unverdünnten Zustand unangenehmen, üblen Geruch. Häufig ist noch ein von sorgloser Darstellung herrührender brenzliger Nebengeruch bemerkbar.

Das spezifische Gewicht verschiedener, von der Mosel, aus Tirol, der Rheinpfalz und dem Rheingau stammender, roher Cognacöle lag zwischen 0,872 und 0,890[1]; $n_{D20°}$ 1,427 bis 1,432. Optisch waren sie schwach links- oder rechtsdrehend, α_D —0° 3′ bis +0° 43′. In 70%igem Alkohol ist das Öl wenig löslich, von 80%igem sind 1½ bis 5 Teile zur klaren Lösung erforderlich. Die Esterzahl schwankt zwischen 140 und 250, die Säurezahl von 29 bis über 100[2].

Zusammensetzung. Auf Grund einer im Jahre 1836 von Pelouze[3] und J. Liebig ausgeführten Untersuchung sah man als Hauptbestandteil des Weinfuselöls den Önanthsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_3$ an. Später behauptete Delffs[4], daß die dem Ester zugrunde liegende Önanthsäure mit Pelargonsäure identisch sei. A. Fischer[5] wies dann an einem pfälzischen Cognacöl nach, daß die für einheitlich gehaltene Önanthsäure aus einem Gemisch von viel Caprin- mit wenig Caprylsäure bestand. In ungarischem Cognacöl fand F. Grimm[6] ebenfalls Caprin- und Caprylsäure und zwar Caprinsäure in überwiegender Menge. Aus dem nicht sauren Anteil des verseiften Öls konnten Halenke und Kurtz[7] nur Äthyl- und Amylalkohol, aber keinen Butyl- und Propylalkohol abscheiden.

---

[1]) Das von Grimm (s. später) untersuchte Cognacöl war, wie aus dem spez. Gewicht 0,85 bei 20° geschlossen werden muß, alkoholhaltig.

[2]) Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 13.

[3]) Liebigs Annalen 19 (1836), 241.

[4]) Poggendorffs Annalen 84 (1851), 505. — Liebigs Annalen 80 (1851), 290.

[5]) Liebigs Annalen 118 (1861), 307.

[6]) *Ibidem* 157 (1871), 264.

[7]) *Ibidem*, 270.

Demnach besteht die Hauptmenge des Cognacöls aus Caprinsäureamyl- und Caprinsäureäthylester. Den wichtigsten Bestandteil bilden aber diese beiden Ester nicht, da der spezifische Geruch von andern, bisher noch nicht ermittelten Körpern ausgeht.

Interessant ist die von E. C. Morin[1]) ausgeführte Untersuchung eines echten Cognacs, der im Jahre 1883 in Surgères in der unteren Charente gebrannt worden war. Er fand in 100 Liter Cognac folgende Bestandteile in den beigefügten Mengen:

Aldehyd	Spuren
Äthylalkohol	50837,00 g
Normaler Propylalkohol . .	27,17 „
Isobutylalkohol	6,52 „
Amylalkohol	190,21 „
Furfurol, Basen	2,19 „
Wohlriechendes Weinöl[2]) . .	7,61 „
Essigsäure	Spuren
Buttersäure	„
Isobutylenglykol	2,19 „
Glycerin	4,38 „

Bei der Untersuchung eines andern Cognacs hatte C. Ordonneau[3]) 218 g normalen Butylalkohol im Hektoliter gefunden und glaubte, diesen für das charakteristischste Produkt der Gärung der elliptischen Hefe ansprechen zu müssen. Später stellte es sich jedoch heraus, daß der von Ordonneau untersuchte Cognac wahrscheinlich aus einem Wein hergestellt war, der den *Bacillus butyricus* enthalten hatte, und daß die Entstehung des unter normalen Verhältnissen sich nicht bildenden Butylalkohols auf diesen Spaltpilz zurückzuführen sei.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Cognacöl, wenn es auf die oben beschriebene Weise gewonnen ist, lange

---

[1]) Compt. rend. **105** (1887), 1019.

[2]) Vermutlich identisch mit dem aus Hefe gewonnenen Cognacöl.

[3]) Compt. rend. **102** (1886), 217; vgl. auch E. Claudon u. E. C. Morin, *Ibidem* **104** (1887), 1109; ferner Sell, Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges. Amt **6** (1890), 335.

nicht alle Bestandteile des Cognacs enthält. Es ist deshalb mit einem solchen Öl allein niemals ein dem echten, durch Destillation aus dem Wein gebrannten Cognac gleiches Produkt zu erzielen.

Prüfung. Diese beschränkt sich im allgemeinen auf die Feststellung eines etwaigen Gehalts an Alkohol. Zu dem Zweck schüttelt man in einem graduierten Zylinder ein bestimmtes Quantum Cognacöl mit dem gleichen Volum Wasser oder Glycerin. Ein Gehalt an Spiritus würde die Zunahme der Wasser- oder Glycerinschicht zur Folge haben.

Nach Gehe & Co.[1]) kann man aus dem Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren einen Schluß auf die Reinheit des Cognacöls ziehen. Das Fettsäuregemisch des echten Öls soll bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein, während das des künstlichen Cognacöls fest ist. Bei +5° sollen die Fettsäuren des reinen Cognacöls durch feste Abscheidungen kaum merkbar getrübt werden. Schimmel & Co. haben diese Beobachtung bei der Nachprüfung nicht bestätigen können; auch beim echten Cognacöl wurden die abgeschiedenen Säuren allmählich fest.

Familie: GONYSTILACEAE.

476. Öl von Gonystilus Miquelianus.

Das als *„Kajoe garoe“* im malaiischen Archipel bekannte Riechholz[2]) von *Gonystilus Miquelianus* Teysm. et Binn. (Familie der *Gonystilaceae*) gibt nach P. A. A. F. Eyken[3]) mit Wasserdampf ein ätherisches Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und gegen 66 bis 68° schmilzt; Sdp. 280 bis 290°; $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol +35°. Zur Entfernung von Harzen wurde das Öl in ätherischer Lösung mit Kalilauge gewaschen und nach dem Abdunsten des Äthers zweimal destilliert. Bei der Wasserdampfdestillation zersetzte sich jedoch das farblose Öl und lieferte ein sauer reagierendes Destillat und einen festen, harzartigen Rück-

---

[1]) Pharm. Zentralh. **43** (1902), 273.

[2]) Vgl. Über Aloeholz und andre Riechhölzer von W. G. Boorsma. Bull. du dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 16.

[3]) Recueil trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 842.

stand. Der feste Körper konnte durch Ausfrieren gewonnen werden; nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure und aus Alkohol wies er folgende Kennzahlen auf: Formel $C_{15}H_{26}O$, Smp. 82°, Sdp. 164 bis 166° (17 mm), Mol.-Gew. ber. 222, gef. 232, 228, $[\alpha]_{D17°}$ in absolutem Alkohol + 30°. Eyken gab ihm den Namen Gonystilol. Durch Kochen mit Ameisensäure ging der Alkohol in ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Gonystilen, über vom Sdp. 137 bis 139° (17 mm); $d_{17°}$ 0,9183; $[\alpha]_{D17°}$ in absolutem Alkohol + 40°; Mol.-Refr. gef. 66,7, ber. für $C_{15}H_{24}O/_{2}$ 66,15. Bemerkenswert ist, daß Guajol oder Guajen dieselbe, aber entgegengesetzte optische Drehung haben. Mit Salzsäure und mit Brom wurden nur ölige Additionsprodukte erhalten. Bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum entstand kein Alkohol, das Terpen wurde zum größten Teil unverändert zurückerhalten.

In dem in einer Ausbeute von 1,3 % erhaltenen Öl eines andern wohlriechenden, von Makassar stammenden Holzes, das ebenfalls als *„Kajoe garoe“* bezeichnet wird, dessen botanische Herkunft aber unbekannt ist, konnte Eyken Guajol nachweisen.

Familie: *TILIACEAE.*

477. Lindenblütenöl.

Lindenblütenöl[1]) wird dargestellt, indem man das durch Destillation frischer Lindenblüten erhaltene Wasser mit Kochsalz versetzt und mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdunsten dieses bleiben 0,038 % Öl zurück. Lindenblütenöl ist farblos, sehr dünnflüssig, ziemlich flüchtig und besitzt den Geruch der frischen Blumen in hohem Grade. In Äther und Alkohol ist es in jedem Verhältnis löslich.

Der einzige bekannte Bestandteil des Öls ist Farnesol[2]), $C_{15}H_{24}O$ (s. Bd. I, S. 416), ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol, dessen Konstitution von M. Kerschbaum[3]), C. Harries und R. Haarmann[4]) aufgeklärt worden ist.

[1]) Winckler, Pharm. Zentralbl. 1837, 781.
[2]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 149603; Chem. Zentralbl. 1904, I. 975.
[3]) Berl. Berichte 46 (1913), 1732.
[4]) *Ibidem* 1737.

Familie: MALVACEAE.

478. Eibischöl.

Aus den Blüten des Eibischs, *Althaea officinalis* L. (Familie der *Malvaceae*), erhielt H. Haensel[1]) bei der Destillation 0,024 % eines festen, bei + 36° schmelzenden Öls von honigartigem Geruch.

Das aus den Blättern[2]) destillierte Öl (Ausbeute 0,022 %) war braun und roch säuerlich. $d_{20°}$ 0,9209; S. Z. 88,7; E. Z. 33,9. Nach dem Verseifen des Öls wurde eine Säure vom Smp. 62° (Palmitinsäure) erhalten.

479. Moschuskörneröl.

Oleum Abelmoschi seminis. — Essence de Graines d'Ambrette. — Oil of Ambrette Seeds.

Herkunft. *Abelmoschus moschatus* Moench *(Hibiscus Abelmoschus* L., Familie der *Malvaceae),* liefert die früher offizinellen Moschuskörner *(Semen Abelmoschi, Grana moschata),* die heute nicht mehr in der Heilkunde, wohl aber in der Parfümerie Verwendung finden. Die krautartige Pflanze ist in Ostindien heimisch, wird aber seit einiger Zeit auch auf Java und in Westindien (Martinique) angebaut[3]).

Das Öl wurde zuerst im Jahre 1887 von Schimmel & Co.[4]) dargestellt. Bei der Destillation zerkleinerter Moschuskörner wird eine Ausbeute von 0,2 bis etwa 0,6 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Das gewöhnliche Moschuskörneröl ist eine dem festen Irisöl ähnliche Masse, deren Schmelz- und Erstarrungspunkt um so höher sind, je mehr freie Fettsäure das Öl enthält. $d_{40°}$ etwa 0,891; $d_{50°}$ etwa 0,883; S. Z. 75 bis 140; E. Z. 70 bis 130.

Das seit 1902 von Schimmel & Co. in den Handel gebrachte flüssige Moschuskörneröl ist von der geruchlosen und deshalb

[1]) Pharm. Ztg. 47 (1902), 74.

[2]) Apotheker Ztg. 24 (1909), 283.

[3]) Über die Kultur der Pflanze s. Journ. d'Agriculture tropicale 5 (1905), 17; Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 59.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35; April 1888, 29; Oktober 1893, 45; Oktober 1902, 54; April 1912, 89.

meist störenden Fettsäure frei. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,917; α_D schwach rechts bis + 1° 20′ oder seltener links bis — 2° 24′; $n_{D20°}$ 1,474 bis 1,480; S. Z. 0,8 bis 2,5; E. Z. 137 bis 190; löslich in 2,5 bis 8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Bei einem Öl mit der Esterzahl 167,4 wurde nach der Acetylierung eine Esterzahl von 199,7 ermittelt.

In einem Fall wurden etwas abweichende Konstanten gefunden: $d_{15°}$ 0,9298, α_D — 1° 34′, $n_{D20°}$ 1,48519, S. Z. 0,7, E. Z. 139,8, mit 10 Volumen 80 %igem Alkohol noch keine klare Lösung, löslich in 0,5 Volumen u. m. 90 %igen Alkohols[1]).

Zusammensetzung. Der einzige bekannte Bestandteil des flüssigen Moschuskörneröls ist Farnesol, $C_{15}H_{24}O$[2]) (vgl. Bd. I, S. 416). Im Destillationswasser ist Furfurol[3]) nachgewiesen worden. Die die Hauptmasse des gewöhnlichen Moschuskörneröls ausmachende Fettsäure ist Palmitinsäure (Smp. 61°; Elementaranalyse des Silbersalzes)[4]).

Familie: STERCULIACEAE.

480. Kakaoöl.

Früher hat man angenommen, daß der Riechstoff des Kakaos (von *Theobroma Cacao* L., Familie der *Sterculiaceae*) mit dem Kakaorot identisch oder nahe verwandt sei. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, vielmehr ist das Kakaorot ein geruchloser Körper, während ein ätherisches Öl den eigentümlichen Kakaogeruch verursacht. J. Sack[5]) erhielt bei der Destillation von vergorenem Kakao Spuren eines ätherischen Öls, das sich erst während des Gärungsvorgangs gebildet hatte. J. S. Bainbridge und S. H. Davies[6]) haben dies Öl näher untersucht. Durch Destillation von 2000 kg Kakaobohnen gewannen sie 24 g (= 0,001 %) Öl, das erstens aus dem ursprünglich in den

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 68.

[2]) Haarmann u. Reimer, D.R.P. 149603; Berl. Berichte **46** (1913), 1732.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 36.

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) Inspectie van den landbouw in West-Indië. Bull. No. 10, Januar **1908**, p. 10.

[6]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 2209.

Kakaobohnen anwesenden ätherischen Öl und zweitens aus einem Produkt bestand, das sich wahrscheinlich erst in der Gärungsflüssigkeit der Bohnen gebildet hatte und aus dieser von den Bohnen aufgesaugt war. Dieses Produkt war fast nur aus Estern der niederen Fettsäuren zusammengesetzt. Die Konstanten des Gesamtöls waren: $d_{15°}$ 0,9075, $n_{D20°}$ 1,4728. Von freien Säuren enthielt es: Valeriansäure (Elementaranalyse), ein Gemisch von Capryl- und n-Caprinsäure (Analyse des Silbersalzes des Säuregemisches) und vielleicht Capronsäure. Spuren einer unangenehm riechenden, stickstoffhaltigen Verbindung wurden aus dem Öl mit Hilfe von Schwefelsäure abgeschieden. Primäre Alkohole waren in dem Öl nicht enthalten: das Chlorcalcium, mit dem es getrocknet war, hatte keine Alkohole gebunden. Von Estern wurden Amylacetat, -propionat und -butyrat und vielleicht Hexylbutyrat und -propionat gefunden. Den Hauptbestandteil (über 50 %) des ursprünglich in den Bohnen enthaltenen Öls bildet d-Linalool (Sdp. 87 bis 97° [15 bis 11 mm]; $d_{15°}$ 0,8936; $[\alpha]_{D20°}$ + 11° 36′; $n_{D20°}$ 1,4658). Das Phenylurethan schmolz bei 60 bis 61°.

Familie: THEACEAE.

481. Teeöl.

Durch Extraktion getrockneter Teeblätter *(Thea chinensis* Sims; *Camellia Thea* Lk., Familie der *Theaceae)* mit Äther werden 0,6 bis 0,98 % eines citronengelben, beim Erkalten erstarrenden, stark nach Tee riechenden und schmeckenden Extrakts gewonnen, das G. J. Mulder[1]) mit Unrecht als ätherisches Teeöl bezeichnet, da es in der Hauptsache aus nicht flüchtigen Extraktivstoffen des Tees besteht. Bei der Destillation trockner Teeblätter erhielt Mulder nur ein milchiges Wasser, aber kein Öl.

Wirkliches Teeöl stellte P. van Romburgh[2]) durch Destillation frisch fermentierter Teeblätter dar. Die Ausbeute betrug nur 0,006 %.

---

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik **43** (1838), 163. — Liebigs Annalen **28** (1838), 314.

[2]) Verslag Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 119 und **1896**, 166; Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 42 und April **1898**, 53.

Das Öl scheint erst bei der Gärung, vielleicht unter Zersetzung eines Glucosids durch den Einfluß eines der Laccase ähnlichen Ferments, zu entstehen. Das Teeöl besitzt das spez. Gewicht 0,866 bei 26°; Drehungswinkel (200 mm) —0°11′.

Durch wiederholtes Fraktionieren erhält man eine bei 153 bis 154° (740 mm) siedende Flüssigkeit von stechend fuselartigem, stark an Tee erinnerndem Geruch. Ihr Hauptbestandteil ist ein Alkohol der Formel $C_6H_{12}O$, dessen Essigester bei 160 bis 165° siedet.

Oxydation mit Kaliumbichromat führt den Alkohol in ein Öl von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Buttersäure über. Beim Erhitzen des Alkohols mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht ein bei 120° siedendes Chlorid.

Der bei der Destillation zwischen 200 und 225° übergehende Anteil des Teeöls ist Methylsalicylat.

Im Destillationswasser wurde Methylalkohol (Sdp. 66°; Nitromethyl-m-phenylendiaminverbindung und Oxalsäuremethylester, Smp. 51°) nachgewiesen. Dieser ist jedoch kein Produkt der Gärung, sondern ist, wie früher von van Romburgh dargetan wurde, schon ein Bestandtteil der frischen, nicht fermentierten Teeblätter.

Das Teearoma des chinesischen Tees wird zum großen Teil künstlich durch Zufügen von aromatischen Blumen hervorgebracht. Die Blumen selbst werden, nachdem sie ihr Aroma an den Tee abgegeben haben, entfernt. Man verwendet hauptsächlich Blüten der Aurantiaceen, dann solche von *Olea fragrans*, manchmal die von *Magnolia* oder von Anonaceen[1]).

Aus den jungen Blättern von *Thea Sasangua* (Thunb.) Nois.[2]), einem in Japan wachsenden Baume, hat H. Kimura[3]) in einer Ausbeute von 0,4 bis 1‰ (berechnet auf frisches Material) ein braun- oder violettfarbiges, süßlich riechendes Öl destilliert. Die im Frühling gewachsenen jungen Blätter wurden fein ge-

[1]) Dybowski, Bull. de la chambre d'agriculture de la Cochinchine 11 (1908), 274.

[2]) Ist nach dem Index Kewensis synonym mit *Camellia Thea* Lk.

[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 21 (1911), 209.

schnitten, mit Wasser durchmischt und 24 Stunden stehen gelassen. Dieses Gemisch lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf ein milchig getrübtes Destillat, aus dem das Öl nach dem Aussalzen ausgeäthert wurde. Läßt man die Blätter nach dem Einsammeln längere Zeit lagern, so kann aus ihnen kein Öl mehr gewonnen werden. Die Eigenschaften des Öls waren: d_{21° 1,0611, $\alpha_D \pm 0$. Es bestand zu etwa 97 % aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69 bis 70°) und enthielt einen Ester eines angenehm nach Geraniol riechenden Alkohols sowie Spuren einer mit Bisulfit reagierenden Substanz.

Familie: GUTTIFERAE.

482. Johanniskrautöl.

Das blühende Kraut von *Hypericum perforatum* L. (Familie der *Guttiferae*) gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 0,0928 % ätherisches Öl. d_{20° 0,8703; Drehungswinkel im 25 mm Rohr in 50 %iger Chloroformlösung — 1° 10′; S.Z. 23; V.Z. 37[1]).

Familie: DIPTEROCARPACEAE.

483. Borneocampheröl.

Herkunft und Gewinnung[2]). Der Borneocampherbaum, *Dryobalanops aromatica* Gärtn. *(D. Camphora* Coleb., Familie der *Dipterocarpaceae)*, ist ein mächtiger, an der Nordwestküste Sumatras und im nördlichen Borneo einheimischer Baum. In den Höhlungen und Ritzen des Holzes alter Bäume findet sich der kostbare Borneocampher, auch Baroscampher, Sumatracampher oder malaiischer Campher genannt. Er wird von den Malaien, die ihn *„Kayu kapur"* nennen[3]) zum Einbalsamieren von Toten

---

[1]) H. Haensel, Apotheker Ztg. 20 (1905), 45.

[2]) Über die Geschichte des Borneocamphers siehe unter Campheröl, Bd. I, S. 134. Ausführliche Mitteilungen finden sich auch bei J. Giglioli, La canfora italiana, Roma 1908, p. 18 u. ff., ferner bei O. Beccari, Nelle foreste di Borneo. Firenze 1902.

[3]) M. Moszkowski, Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem 5 (1908), 82.

und zu rituellen Zwecken benutzt und sehr hoch bezahlt. Neben dem Campher enthalten die Bäume ein ätherisches Öl, das entweder durch Anzapfen des Stammes oder durch Destillation des Holzes gewonnen wird.

Die Bäume stehen in den Wäldern vereinzelt[1]); in einem Mischbestande von 30 bis 40 Bäumen finden sich nur 1 bis 2 Borneocampherbäume, von denen höchstens erst jeder hundertste Borneolkristalle enthält, deren Anwesenheit sich durch kein äußeres Kennzeichen irgendwelcher Art verrät. Die Bäume müssen daher zur Ermittlung eines etwaigen Borneolgehalts einzeln angehauen werden; falls sie geruchlos sind, läßt man sie einfach stehen. Man findet daher häufig Bäume, die 3 bis 4, von verschiedenen Sammlern herrührende Hiebe übereinander aufweisen. In der Nähe von Flüssen stehende Bäume werden nach dem Fällen in Klötze geschnitten, nach Sandakan geflößt und dort zu Bauholz verarbeitet; das Holz ist für Bauzwecke sehr geschätzt, weil es weniger als die andern Hölzer der Insel den Angriffen der weißen Ameisen unterliegt. Stark nach Borneol riechendes Holz wird zu Kleiderkisten verarbeitet, da der Geruch Insekten abhält.

Die Erklärung dafür, daß nur einige Bäume festes Borneol liefern, andre dagegen nur ätherisches Öl, glaubt J. M. Janse[2]) darin gefunden zu haben, daß die Bäume zuweilen von großen Insektenlarven, vielleicht Käferlarven, die Löcher in das Holz bohren, bewohnt werden. In diesen Löchern sammelt sich ätherisches Öl an und sind die Bedingungen günstig, so kann aus dem Öl Borneol sublimieren, das sich in Spalten des Holzes absetzt.

Schon früher war die Frage nach der Anwesenheit von Borneol in den im Botanischen Garten von Buitenzorg kultivierten Borneocampherbäumen erörtert worden[3]). Eine Abscheidung von Borneol konnte in dem Holz gefällter Bäume nicht beobachtet werden, wohl aber sammelte sich beim Anbohren eines lebenden Baumes in den Bohrlöchern eine weiße Substanz an, die in der Hauptsache aus Borneol bestand.

---

[1]) Special Consular Reports, Vol. XLIII, Part. III, S. 6. Washington 1910.

[2]) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, zweite Serie, Suppl. III. 1910, 947.

[3]) Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 u. 63.

Das Sammeln des Borneocamphers ist eine zeitraubende und mühsame Arbeit, die von den Eingeborenen unter Einhaltung gewisser Zeremonien ausgeführt wird. Sie sind von W. H. Furness[1]), der sich längere Zeit auf Borneo aufgehalten und die Gewohnheiten der Kopfjäger studiert hat, ausführlich beschrieben worden.

Wenn sich die *„Kayans"* auf die Suche nach Bäumen begeben, die ihnen den geschätzten Campher liefern sollen, so achten sie zunächst mit großer Sorgfalt auf gewisse äußere Umstände, die sie als gutes oder böses Omen für den Verlauf ihres Vorhabens deuten. Sehen sie bestimmte Vögel ihren Weg von rechts nach links kreuzen, so ist für sie wenig Aussicht auf gute Beute vorhanden. Fliegen jedoch die Vögel in entgegengesetzter Richtung, so finden sie darin eine Vorbedeutung für einen guten Ausgang der Expedition. Erst wenn diese Anzeichen für sie günstig ausfallen, setzen sie ihren Weg fort. Ehe sie jedoch an die Arbeit gehen können, müssen sie noch einen röhrenden Hirsch hören und schließlich noch eine gewisse Schlange töten. Nachdem dies alles geschehen ist, dürfen sie hoffen, reiche Beute zu finden. Sodann spannen sie über einen Fluß, in dessen Nähe sich die zu fällenden Campherbäume befinden, ein Rohr (Rottang) und hängen daran Holzbilder, Waffen und hölzerne Keile, die bei der folgenden Arbeit zum Aufspalten des Baumes dienen sollen. Für andre Camphersucher oder Fremde soll dies ein Zeichen sein, daß der Fluß gesperrt ist. In der Nähe der zu fällenden Bäume schlagen sie dann ihre Hütte auf. Meldet sich nun bei den ersten Axthieben einer der ominösen Vögel durch einen Schrei, so hören sie sofort in ihrer Arbeit auf und warten bis zum nächsten Tag, die Zeit in ihrer Hütte mit Nichtstun hinbringend. Sind dann alle Zeichen für die Camphersucher günstig, und erweist sich der betreffende Baum als hinreichend campherhaltig, so wird ein Pfahl errichtet, den man mit Spänen und Buschwerk bekleidet. Ist der Baum gefällt, so wird er von den Suchern, die sich zu dem Zwecke in prächtige Gewänder kleiden und Waffen anlegen, in kleine Stücke geschnitten. Sie betrachten ihn also als einen gefallenen Feind, dessen verborgenen Schatz sie nur mittels Schwert und Speer nehmen können. Das Suchen nach Kristallen ist außerordent-

---

[1]) E. Kremers, Pharm. Review 23 (1905), 7.

lich mühsam, da jedes Holzstück mit der größten Sorgfalt zerkleinert und geprüft werden muß. Die Bäume, welche Kristalle enthalten, sind gewöhnlich hohl. Bis zu 20 Fuß oberhalb der Wurzeln finden sich keine Kristalle. Außer diesen ist immer viel Öl vorhanden. Die Blüten besitzen einen kräftigen Camphergeruch. Bei vielen Volksstämmen auf Borneo ist es Brauch, sich auf der Suche nach Campher einer besondern „Campher-sprache" zu bedienen, worauf die *„Malanau"* besonders streng achten, weil sie glauben, daß die Kristalle beim Gebrauch einer andern Sprache sofort verschwinden. Möglicherweise sind in diesem Campherdialekt interessante Überbleibsel einer alten Sprache zu erblicken. Dieser sonderbare Brauch herrscht in ganz Borneo und auf der malaiischen Halbinsel. Als feinster Campher wird der angesehen, der in großen, durchscheinenden Kristallen von $^3/_4$ Zoll Länge gefunden wird und für den auf den Märkten des Oberlandes 40 bis 50 Dollars pro Pfund gezahlt werden. Die *„Punans"* gelten als die Hauptsammler für Campher. Entweder lassen sie sich von den *„Kayans, Kenyahs, Sibops"* oder *„Ibans"* als Führer und Diener dingen, oder aber sie sammeln selbst den Campher und tauschen ihn bei den Nachbarstämmen ein, die ihn dann an die Chinesen weiter verkaufen. Der Ertrag eines einzelnen Baumes schwankt sehr und soll zwischen 3 und 11 Pfund betragen. Die gesammelte Ware wird sorgfältig ausgelesen und in drei Sorten verkauft, wovon die größten und reinsten Kristalle die besten sind; die kleinsten sind grau und staubfein. Bei dem hohen Preise, der für diese Droge bezahlt wird, ist es wohl verständlich, daß sie für den europäischen Handel nicht in Betracht kommt. Der im Orient bezahlte ungeheure Preis erklärt sich aus der Verwendung des Borneocamphers für religiöse Zwecke.

Eine amtliche, niederländische Veröffentlichung[1]), in der zwar nur von Campherbäumen die Rede ist, bezieht sich augenscheinlich auch auf den Borneo-Campherbaum. Nach ihr sind in Pahang (Malakka) 108700 acres Urwald zur Camphergewinnung reserviert. Die Campherbäume kommen nur in den hochgelegenen Teilen des Waldes vor. Man schätzt, daß nur 1 % der Bäume Campherkristalle enthält. Die Bewohner der Urwälder, die *„Sakais"*, haben seit so langer Zeit keinen Campher mehr ge-

[1]) Handelsberichten (Den Haag) 7 (1913), 771.

wonnen, daß sie die Ausdrücke vergessen haben, die ihre Vorfahren benutzten, als noch Campher gesammelt wurde. Nur der Häuptling des Stammes, der *„Pengkulu Kapur"*, soll beurteilen können, ob ein Baum Campher enthält oder nicht. Er muß dies riechen können, nachdem ein Einschnitt in den Baum gemacht ist, und nur wenn er festgestellt hat, daß Campherkristalle vorhanden sind, darf der Baum umgehauen werden.

Was die Mengen des so gewonnenen Borneocamphers anbetrifft[1]), so wurden auf Britisch-Nordborneo 1908 in Sandakan 1162²/₃ Pfd. im Wert von $ 18271 (das Pfd. zu $ 15,71) ausgeführt, 1909 1844 Pfd. im Wert von $ 21037 (das Pfd. zu $ 11,41); die Wertziffern sind die von der Verwaltung der Ausfuhrzölle angenommenen.

Auch die unabhängigen Staaten Sarawak und Brunei erzeugen Borneocampher, doch liegen keine Zahlen über die dortige Produktion und Ausfuhr vor; die Bäume sind dort aber zahlreicher und werden nach denselben Methoden wie im übrigen Borneo ausgebeutet.

Eigenschaften. Das früher untersuchte Borneocampheröl war eine manchmal durch Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,882 bis 0,909[2]).

Ein von Schimmel & Co.[3]) zu einer chemischen Untersuchung verwendetes, aus Singapur stammendes Öl hatte folgende Eigenschaften: Farbe dunkelbraun, $d_{15°}$ 0,9180, $\alpha_D + 11°5'$, $n_{D20°}$ 1,48847, lösl. in 5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols (mit leichter Trübung), S. Z. 5,6, E. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 50,5, entspr. 17,67 % Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Es roch terpentinartig, gleichzeitig an Borneol erinnernd. Ein in Buitenzorg aus den Blättern gewonnenes Öl hatte: $d_{26°}$ 0,8585, $[\alpha]_{D26°} + 2°29'$[4]).

Zusammensetzung. Aus den älteren Arbeiten von Th. W. C. Martius[5]), Pelouze[6]) und C. Gerhardt[7]) geht hervor, daß

[1]) Special Consular Reports Vol. XLIII, Part III. p. 6, Washington 1910.
[2]) Macewan, Pharmaceutical Journ. III. 15 (1885), 795, 1045.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 31.
[4]) Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 und 63.
[5]) Liebigs Annalen 27 (1838), 63.
[6]) Compt. rend. 11 (1840), 365; Liebigs Annalen 40 (1841), 326.
[7]) Liebigs Annalen 45 (1843), 38.

Borneol[1]) der charakteristische Bestandteil des Öls ist. Spätere Beobachter wie P. Lallemand[2]) und A. Macewan[3]) bestreiten indessen das Vorkommen dieses Alkohols in dem Öl.

Nach Pelouze[4]) hat der flüssige Teil des Öls dieselbe Zusammensetzung wie das vermeintliche „Borneen", das durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Borneol erhalten wird. Wie Wallach[5]) nachgewiesen hat, entstehen bei dieser Reaktion mehrere Kohlenwasserstoffe; „Borneen" ist demnach kein einheitlicher Körper. Wenn nun auch aus dieser Angabe von Pelouze nichts Positives zu entnehmen ist, so war es doch auch nach andern Andeutungen wahrscheinlich, daß in den flüssigen Anteilen des Borneocampheröls Camphen enthalten sei.

Das von Lallemand untersuchte Öl war von Junghuhn von Sumatra mitgebracht und war durch Destillation der verschiedenen zerkleinerten Teile des Baumes erhalten worden. Die Polarisationsebene lenkte es nach rechts ab (α für rotes Licht $+7°$) und kam bei der Destillation bei 180° ins Sieden. Die bei dieser Temperatur übergehende Fraktion war verhältnismäßig klein (spez. Gewicht 0,86; $\alpha_D + 13°$) und gab nach dem Einleiten von Salzsäure und Behandeln des entstandenen Produkts mit rauchender Salpetersäure ein festes Chlorhydrat (Dipenten?). Die Hauptmenge des Öls ging von 260 bis 270° über, hatte das spez. Gewicht 0,90 bis 0,92 und lieferte eine bei 125° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{24}\,2\,HCl$.

Wie schon erwähnt wurde, enthielt dies Borneocampheröl kein Borneol und ist demnach wohl das Destillat des Holzes eines von Insekten nicht beschädigten Baumes gewesen, in dem sich daher kein Borneocampher, der als pathologisches Produkt anzusehen ist, hatte bilden können.

Wie Janse[6]) mitteilt, gelang es van Romburgh, d-Borneol sowie Pinen nachzuweisen.

---

[1]) Das Borneol des Borneocampherbaumes ist rechtsdrehend. Flückiger, Pharmaceutical Journ. III. **4** (1874), 829.

[2]) Liebigs Annalen **114** (1860), 193.

[3]) Macewan, Pharmaceutical Journ. III. **15** (1885), 795, 1045.

[4]) Compt. rend. **11** (1840), 365; Liebigs Annalen **40** (1841), 326.

[5]) Liebigs Annalen **230** (1885), 237.

[6]) Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia **1906**, S. 46 u. 63.

Zu demselben Ergebnis kamen Schimmel & Co.[1]), die ein ihnen aus Singapur zugeschicktes Öl untersuchten, dessen Konstanten bereits unter Eigenschaften angegeben worden sind.

Die zuerst übergehenden Anteile (nach der Destillation über Natrium: Sdp. 155 bis 156°, $d_{15°}$ 0,8631, $\alpha_D + 7° 32'$, $n_{D20°}$ 1,46668) gaben ein Nitrosochlorid (Smp. 103°) und eine Benzylaminbase vom Smp. 123 bis 124°. Die Fraktion enthielt mithin d-α-Pinen.

Eine Fraktion vom Siedepunkt des Camphens ($d_{15°}$ 0,8639; $\alpha_D + 5° 37'$) lieferte, mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, in großer Menge Isoborneol, das allerdings, trotz wiederholten Reinigens mit Petroläther schon bei ca. 208° schmolz. Geringe Mengen β-Pinen waren in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° ($d_{15°}$ 0,8607; $\alpha_D - 0° 20'$; $n_{D20°}$ 1,47102) enthalten. Als Oxydationsprodukt gab sie bei der Behandlung mit Permanganat Nopinsäure vom Smp. 124 bis 126°. Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat in saurer Lösung entstand Nopinon; sein Semicarbazon schmolz bei 186 bis 188°.

Sowohl p-Cymol als auch Phellandren waren in dem Öl nicht anwesend; dagegen konnte leicht Dipenten in Anteilen vom Sdp. 175 bis 178° ($d_{15°}$ 0,8572; $\alpha_D - 6° 36'$) identifiziert werden, denn beim Bromieren in Eisessiglösung bildete sich das Tetrabromid vom Smp. 125 bis 126°.

d-Borneol war in dem nachfolgenden Gemisch, das zwischen 55 und 85° (5 mm) überdestillierte, zugegen. Bei nochmaliger Fraktionierung wurde es im Kühler fest. Das abgesogene Rohprodukt erwies sich bei der Prüfung auf einen Gehalt an Campher mittels Semicarbazid als campherfrei. Das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte Borneol hatte den verlangten Schmelzpunkt 204°. Seine Chloroformlösung war rechtsdrehend.

Zur Entfernung des Borneols aus dem höher siedenden Öl und den Ölmutterlaugen wurden diese mit Benzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin benzoyliert. Das dabei nicht veresterte, im Dampfstrom abgetriebene Öl bestand im wesentlichen aus l-α-Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°). Andre Alkohole außer Borneol wurden nach Verseifung des Wasserdampfdestillationsrückstandes nicht gefunden. Die höchstsiedenden Fraktionen vom Sdp. 102 bis 112° (4 bis 5 mm) bestanden

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 31.

nur aus Sesquiterpenen. Ein Chlorhydrat konnte aus ihnen nicht erhalten werden.

Nach dieser Untersuchung enthielt das Öl etwa 35 % Terpene, nämlich d-α-Pinen, Camphen, β-Pinen und Dipenten, ungefähr 10 % alkoholische Bestandteile, Borneol und α-Terpineol (Smp. 35°), etwa 20 % Sesquiterpene und gegen 35 % Harz.

484. Gurjunbalsamöl.

Essence de Baume de Gurjun. — Oil of Gurjun Balsam.

Herkunft und Gewinnung. Gurjun-, Gurjan-, Gargan- oder Gardjanbalsam, im Handel unberechtigterweise auch Ostindischer Copaivabalsam genannt, wird in Indien als „Wood oil"[1]) bezeichnet. Es ist dort seit langer Zeit bekannt und wird in ziemlich großen Mengen als Firnis verwendet.

Gurjunbalsam wird von verschiedenen Arten der Gattung *Dipterocarpus* (Familie der *Dipterocarpaceae*), deren es in Süd- und Ostasien etwa 50 gibt, in ähnlicher Weise wie Terpentin gewonnen[2]). Die Dipterocarpen gehören zu den stattlichsten Bäumen der indischen Bergwälder und sind so ergiebig, daß ausgewachsene Stämme bis zu 180 Liter Balsam während eines Sommers geben.

In Britisch-Ostindien unterscheidet man zwei Arten einander nahestehender Balsame, und zwar *„Kanyin oil"*, das wohl als eigentlicher Gurjunbalsam anzusehen ist, und *„In oil"*.

Von den in den Wäldern Birmas[3]) vorkommenden acht Arten liefern *Dipterocarpus alatus* Roxb., *D. laevis* Ham.[4]) und *D. turbinatus* Gaertn.[4]) *„Kanyin oils"*, während *D. Griffithii* Miq., *D. incanus* Roxb., *D. obtusifolius* Teysm., *D. pilosus* Roxb. und *D. tuberculatus* Roxb. als Stammpflanzen der *„In oils"* gelten. Am meisten sind diese beiden Gruppen von Balsam liefernden Bäumen durch *D. turbinatus* Gaertn. und *D. tuberculatus* Roxb.

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Wood oil, einem fetten Öl aus den Samen von *Aleurites cordata* Steud. (Familie der *Euphorbiaceae*).

[2]) Vgl. D. Hanbury, Science Papers, 1876, S. 118.

[3]) Oil, Paint and Drug Reporter 73 (1908), No. 13, S. 41.

[4]) *D. laevis* Ham. und *D. turbinatus* Gaertn. sind nach dem Index Kewensis Synonyma.

vertreten. Die beiden Balsamarten sind in physikalischer und chemischer Beziehung sehr verschieden, was zum Teil auch durch die verschiedenen Gewinnungsmethoden bedingt wird. Während die „*Kanyin oils*" mit Hilfe von Feuer gewonnen werden, sammelt man die „*In oils*" ohne dessen Anwendung; erstere sind dünnflüssig, braun bis grünschwarz, letztere bilden dicke, graue bis grauweiße Exsudate.

Die Gewinnung der „*Kanyin oils*" ist einfach und roh. In den Monaten November bis Mai schlägt man je nach der Dicke des Baumes eine oder mehrere pyramidenförmige Höhlungen, deren Spitze nach dem Innern zu gelegen ist, nahe über dem Boden in den Stamm und brennt die Oberfläche mit Hilfe von Fackeln aus. Der ausfließende Balsam wird ein- oder zweimal wöchentlich mit einem Löffel ausgeschöpft; darauf wird die Oberfläche der Höhlungen ausgebrannt und abgeschabt, um die Poren offen zu halten. Ein Baum von 6 Fuß Umfang mit nur einem Einschnitt gibt jährlich durchschnittlich ca. 20 lbs. Balsam, die an Ort und Stelle mit etwa 2 Rupien bewertet werden.

Die „*In oils*" werden in ähnlicher Weise gewonnen, und zwar in der Zeit von August bis März. Die Anwendung von Feuer wird aber dabei vermieden; die Oberflächen der Höhlungen werden wiederholt blank geraspelt, damit der Saft besser ausfließen kann. Die Ausbeute und der Wert der „*In oils*" sind dieselben wie die der „*Kanyin oils*". Die „*In oils*" finden hauptsächlich Verwendung zu Firnis, Lack und in der Medizin, seltener dienen sie zur Fabrikation von Fackeln.

Die Hauptausfuhrplätze für Gurjunbalsam der englischen Besitzungen sind Chittagong, Singapur, Moulmein in Tenasserim und Akyab in Arakan.

Ganz ähnlich wird die Gewinnung des Balsams in Cochinchina, dort „Huile de bois" genannt, betrieben[1]). Sie geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man die Stämme im Frühjahr in einem Winkel von 45° tief anbohrt und um das Loch herum eine weite Höhlung macht, in die man die zur Aufnahme des Balsams bestimmten Gefäße setzt. Bei Beginn des Harzflusses legt man in den Grund der Kerbe einige glühende Kohlen, um das Herablaufen des Öls zu veranlassen. Der Balsam fließt

[1]) Revue de la Droguerie; Journ. de Parfum. et Savonn. 18 (1905), 2.

ungefähr 6 Monate lang; der während der trocknen Jahreszeit gewonnene ist der bessere. Einzelne Bäume können jährlich ausnahmsweise 200 Liter und mehr Balsam liefern, der Durchschnitt gibt 80 Liter.

Für den Balsam von Cochinchina kommen hauptsächlich vier Märkte in Betracht, nämlich: Tayninh, Thudaumot, Choben und Taymit. Ausfuhrhafen ist Saigon.

Der Gurjunbalsam ist nach seiner Herkunft und Gewinnungsweise in Konsistenz, Farbe und Verhalten zu Lösungsmitteln ungleichartig. Die besseren Sorten sind in auffallendem Lichte grünlichgrau, etwas trübe und schwach fluorescierend, bei durchscheinendem Lichte vollkommen klar und rotbraun. Geruch und Geschmack erinnern an Copaivabalsam. Das spezifische Gewicht beträgt 0,95 bis 0,97; α_D —23 bis —70°; $n_{D20°}$ 1,510 bis 1,516.

Durch Dampfdestillation werden 60 bis 75 % Öl gewonnen.

Eigenschaften. Gurjunbalsamöl ist eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,918 bis 0,930. Das Drehungsvermögen α_D beträgt —35 bis —130° und ist demnach oft so hoch, wie selten bei einem ätherischen Öl. $n_{D20°}$ 1,501 bis 1,505; S. Z. bis 1; E. Z. bis 8; E. Z. nach Actlg. (2 Bestimmungen) 6 bis 10. Die meisten Balsame geben linksdrehende Öle, es ist jedoch auch schon ein stark rechtsdrehendes[1]), sowie einmal ein inaktives Öl[2]) beobachtet worden. In 90 %igem Alkohol ist das Öl nicht vollständig löslich, und auch in 95 %igem Alkohol ist die Löslichkeit, die 7 bis 10 Vol. erfordert, nicht unbegrenzt.

Von besondrem Interesse sind die Eigenschaften zweier Öle, die aus Balsamen gewonnen waren, deren botanische Herkunft genau bekannt war. Sie waren der Firma Schimmel & Co.[3]) von Herrn C. G. Rogers, Conservator of Forests in Rangoon, zugesandt worden.

Der eine, von *Dipterocarpus turbinatus* Gaertn. fil.[4]) stammende Balsam führt in Birma, Bengalen und auf den Andaman-Inseln

---

[1]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia Indica. 1890. Vol. I, p. 193.

[2]) A. Tschirch u. L. Weil, Arch. der Pharm. **241** (1903), 382.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 61.

[4]) Vgl. auch R. S. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, p. 140.

speziell den Namen *„Gurjan oil"*. Er bildete eine schwach saure (S. Z. 10,9), milchige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,9811 (15°). Beim Stehen, besonders in der Wärme, trennte sie sich in ein oben schwimmendes braunes Öl und in eine zähe, weißgraue, emulsionsartige Masse. Die ölige Schicht hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,9706, α_D —10° 8', n_{D20° 1,51200, S. Z. 7,3, E. Z. 1,9. Mit Wasserdampf konnten aus dem Gesamtbalsam 46 % eines hellgelben, balsamisch riechenden Öls abgeschieden werden, das sich im übrigen folgendermaßen verhielt: d_{15° 0,9271, α_D — 37°, n_{D20° 1,50070, S. Z. 0, E. Z. 1,9, löslich in 7 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

Ein ganz anderes Aussehen hatte der zweite Balsam, der von *Dipterocarpus tuberculatus* Roxb.[1]) gewonnen war. Er heißt in Birma *„In oil"* und spielt dort gegenüber dem *„Gurjan oil"* eine ganz untergeordnete Rolle. Der hellbraune Balsam ist von der Konsistenz des Terpentins und hat bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,029; S. Z. 17,8; E. Z. 0. Das daraus mit Wasserdampf abgeschiedene Öl (Ausbeute 33 %) war von gelbbrauner Farbe und löste sich in 6 Volumen und mehr 95 %igen Alkohols. Die Konstanten waren: d_{15° 0,9001, α_D —99° 40', n_{D20° 1,50070. Verseifbare Anteile enthielt das Öl nicht (V. Z. 0). Sowohl die Balsame, als auch die Öle gaben bei der Turnerschen Farbreaktion (S. Bd. II, S. 620) die charakteristische Violettfärbung.

Zusammensetzung. Wie schon von Flückiger[2]) und andern festgestellt worden ist, besteht Gurjunbalsamöl in der Hauptsache aus Sesquiterpenen von ziemlich einheitlichem Siedepunkt. So fanden Schimmel & Co.[3]) bei einem Öl, daß unter gewöhnlichem Luftdruck (741 mm) 86 % zwischen 260 und 265° und 6 % zwischen 265 und 269° übergingen. Die Sesquiterpene sind von E. Deußen und H. Philipp[4]), die dafür die Bezeichnung Gurjunen vorschlagen, näher untersucht worden. Durch mehrmaliges Fraktionieren wurde ein Öl (d_{17° 0,922; α_{17° —44° 25') in

[1]) Vgl. auch R. S. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, p. 140.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 102. Vgl. auch C. Werner, Zeitschr. f. Chem. und Pharmacie **5** (1862), 588; Jahresb. f. Chem. **1862**, 461.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 51.

[4]) Liebigs Annalen **369** (1909), 56; **374** (1910), 105. — Chem. Ztg. **34** (1910), 921.

verschiedene, von —61 bis +1° drehende Anteile vom Sdp. 124³/₄ bis 138³/₄° (12 mm) zerlegt, von denen die niedrigsiedenden aus einem Kohlenwasserstoff bestanden, der α-Gurjunen genannt wurde; der Kohlenwasserstoff der höhersiedenden Fraktionen wurde als β-Gurjunen bezeichnet. Das α-Gurjunen siedet bei ca. 119° (12 mm) und dreht stark links; aus der Molekularrefraktionsbestimmung ging hervor, daß es tricyclisch ist. Das β-Gurjunen siedet bei 122,5 bis 123,5° (12 mm), es dreht schwach rechts und ist bicyclisch. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhält man aus beiden Kohlenwasserstoffen ein Keton (?) $C_{15}H_{24}O$, das, aus seinem Semicarbazon (Smp. 234°) regeneriert, folgende Konstanten zeigt: Sdp. 175 bis 178° bei 12 mm, d 1,0160, α +120 bis +130°, n_D 1,5303, Sdp. des Oxims 204° (12 mm).

Wird rektifiziertes Gurjunbalsamöl, also ein Gemisch von α- und β-Gurjunen, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und läßt man die Mischung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so resultiert, nach Abspaltung der Salzsäure mittels Natriumacetats, ein bicyclischer Kohlenwasserstoff (Sdp. 129,5 bis 132° bei 12 mm; d 0,9183; n_D 1,5057), den die Autoren Isogurjunen nennen.

Mit den Sesquiterpenen des Gurjunbalsamöls haben sich auch F. W. Semmler, K. E. Spornitz und W. Jakubowicz[1]) beschäftigt. Sie fanden, daß das Roh-Gurjunen zu ca. 67 % aus stark linksdrehendem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen) und ca. 33 % aus stark rechtsdrehendem Tricyclogurjunen vom Cedren-Typus (β-Gurjunen) besteht. Um letzteres rein darzustellen, wurde das Rohgurjunen in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt, wobei die ursprüngliche Linksdrehung ($α_D$ —55°) in Rechtsdrehung überging. Durch Wiederholung der Oxydation, zuletzt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, wurde eine Fraktion erhalten, die nach der Destillation über Natrium bei 120 bis 123° (13 mm) siedete (d 0,9348; $α_D$ +74,5°; n_D 1,50275) und aus reinem rechtsdrehendem tricyclischem Gurjunen vom Cedren-Typus (Tricyclogurjunen) bestand. Bei der Oxydation dieses Sesquiterpens sowohl mit Chromsäure als auch mit Kaliumpermanganat entstand das von Deußen und Philipp

[1]) Berl. Berichte 47 (1914), 1029, 1141.

beschriebene Gurjunenketon in vorzüglicher Ausbeute. Das aus dem Semicarbazon (Smp. 237°) wiedergewonnene Keton schmilzt bei 43° (Sdp. 163 bis 166° bei 10 mm; $d_{20°}$ 1,017; $\alpha_D + 123°$; n_D 1,52700). Semmler und seine Mitarbeiter nehmen an, daß das Gurjunenketon die empirische Formel $C_{15}H_{22}O$ besitzt und nicht $C_{15}H_{24}O$, wie Deußen und Philipp angeben, obwohl die Molekularrefraktion, die ein sehr großes Inkrement gibt, eigentlich mehr zu $C_{15}H_{24}O$ paßt: ber. f. $C_{15}H_{22}O/\overline{_1}$ 64,63, gef. 65,90, Inkrement 1,27. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte das Keton Gurjunenalkohol, $C_{15}H_{24}O$: Smp. 104, Sdp. 155 bis 159° (11 mm), d 1,001, $\alpha_D + 34°$, n_D 1,51859. Weiter ließ sich das Keton nicht reduzieren. Bei der Reduktion des Tricyclogurjunens mit Platin und Wasserstoff wurden nur 2 Atome Wasserstoff angelagert unter Bildung von Tricyclodihydrogurjunen: Sdp. 120° (8 mm), d 0,9258, $\alpha_D - 37,5°$, n_D 1,49775. Das Tricyclogurjunen konnte auch aus dem Gurjunenketonsemicarbazon gewonnen werden, indem man das Semicarbazon im Bombenrohr mit Natriumalkoholat und Alkohol auf 160° erhitzte. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte dieselben Eigenschaften wie der ursprüngliche, mit Ausnahme der Drehung, die zurückgegangen war. Daß dennoch Tricyclogurjunen, wenn auch zum Teil in invertiertem Zustand vorlag, ging daraus hervor, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum das Gurjunenketon entstand. Wie alle Sesquiterpene, die Ähnlichkeit mit dem Cedren zeigen, gibt das Tricyclogurjunen die Turnersche Farbreaktion nicht. Durch fraktionierte Destillation des Rohgurjunens wurde ein Sesquiterpen erhalten von den Eigenschaften: Sdp. 114 bis 116° (10 mm), $d_{20°}$ 0,918, $\alpha_D - 95°$, n_D 1,5010. Diese Fraktion bestand aus ziemlich reinem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen). Bei der Reduktion nahm es nur zwei Atome Wasserstoff auf; es lieferte bei der Oxydation kein Gurjunenketon, gab aber in ausgezeichnetem Maße die Turnersche Farbreaktion. Bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff nahm das Rohrgurjunen nur 2 Atome Wasserstoff auf, woraus die Autoren schlossen, daß es keine bicyclischen Sesquiterpene enthalten kann.

NACHWEIS DES GURJUNBALSAMÖLS. Gurjunbalsamöl ist wegen seines schwachen Geruchs ein sehr gefährliches Fälschungsmittel für andre ätherische Öle. Durch den hohen

Siedepunkt, das starke Drehungsvermögen sowie die Schwerlöslichkeit des Öls in Alkohol verursacht das Auffinden indes meist keine großen Schwierigkeiten. Über den Nachweis von Gurjunbalsamöl in Rosenöl und Copaivabalsamöl siehe Bd. II, S. 597 u. 620.

485. Balaobalsamöl.

Dem Gurjunbalsam ähnliche, als „Wood oils" bezeichnete Balsame werden auf den Philippinen von einigen *Dipterocarpus*-Arten auf gleiche Weise wie jener gewonnen. Die Stammpflanze des in seiner Heimat allgemein verwendeten Balaobalsams[1]) ist *Dipterocarpus grandifluus*, ein Baum, der bei den Eingeborenen „*Apitong*" heißt.

Der Balsam, der ein Gemisch von festem Harz, Wasser und 25 bis 40 % flüchtigem Öl ist, dient zum Kalfatern der Boote oder als Holzlack und wird für diese Zwecke mit anderm festem Harz oder mit Kalk vermischt verwendet, bisweilen wird er auch zu Beleuchtungszwecken gebraucht. Zur Gewinnung schlägt man in den Baum eine becherförmige Höhlung, die nach Bedarf ausgeschöpft wird. Läuft das Harz schwer aus dem angeschlagenen Baum, so wird dieser angezündet; das dann schnell nachfließende Produkt färbt sich in letzterem Fall allerdings dunkel. Die Höchstmenge, die ein Baum an einem Tage zu liefern vermag, beträgt etwa 1 kg. Das frische Harz ist weiß, dunkelt aber bald nach und trocknet leicht beim Stehenlassen in dünner Schicht; es bildet keine homogene Flüssigkeit und enthält große Mengen körniger Substanzen, die sich jedoch nicht lösen, sondern in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Es riecht schwach, aber charakteristisch, scheint sich, außer in Alkohol, in allen Lösungsmitteln zu lösen und enthält Wasser, das ohne weiteres nicht abgeschieden werden kann. Erst durch Mischen des Balsams mit sesquiterpenhaltigem Öl und Erhitzen im Ölbad auf über 140° geht das Wasser weg, und bei wesentlich höherem Erhitzen erhält man schließlich eine klare Lösung, die beim Abkühlen wieder halb erstarrt. Gegen fette Öle verhält sich der Balsam genau so, und diese Eigenschaft ist um so wichtiger, als sie für die Lackfabrikation von Bedeutung ist. Während der

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), A, 191.

Balaobalsam bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, erhärtet er bei der Dampfdestillation und wird so zäh, daß es unmöglich ist, dabei mehr als Spuren eines flüchtigen Öls zu gewinnen. Auch durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die flüchtigen Substanzen nicht abscheiden, weil die Masse von Anfang an schäumt und der entwässerte Rückstand fest wird. Man muß daher über freier Flamme destillieren, wobei schließlich 50 % des Balsams übergehen, von denen etwa die eine Hälfte aus Öl, die andre aus Wasser besteht. Die Siedetemperaturen schwanken zwischen 250 und 300°, die Hauptmenge geht bei 260 bis 264° (760 mm) oder 151 bis 154° (40 mm) über; $d_{30°}^{30°}$ 0,9127 bis 0,9131; $\alpha_{D30°}$ + 78,5 bis + 87°. Das Destillat war schwach gelb und hatte den charakteristischen Geruch des Balao.

R. F. Bacon[1]) hat in dem durch Destillation unter Atmosphärendruck und im Vakuum erhaltenen Öl, außer einem Gemenge von (in Äther nur teilweise löslichen) kristallinischen Säuren, in der Fraktion vom Sdp. 128 bis 131° (13 mm) ein Sesquiterpen nachgewiesen, das nach dreimaliger Destillation über Natrium ein farbloses Öl von folgenden Eigenschaften darstellte: Sdp. 261 bis 262,4° (gew. Druck), 118 bis 119° (8 mm), $d_{4°}^{30°}$ 0,9104, $\alpha_{D30°}$ + 116,4°, $n_{D30°}$ 1,4956, V. Z. 0, Mol.-Refr. gef. 65,9, ber. f. $C_{15}H_{24}/\overline{_2}$ 66,15. Demnach war das Sesquiterpen bicyclisch und doppelt ungesättigt. Versuche, charakteristische Abkömmlinge oder Oxydationsprodukte zu erhalten, schlugen fehl. Gegen Belichtung schien das Terpen insofern empfindlich zu sein, als nach 1½jähriger Aufbewahrung in einer Glasstöpselflasche die Drehung auf + 101,2° zurückgegangen war; die übrigen Konstanten hatten sich fast nicht geändert.

486. Malapahobalsamöl.

Ebenfalls auf den Philippinen wird nach A. M. Clover[2]) der Malapahobalsam gewonnen. Die Stammpflanze ist *Dipterocarpus vernicifluus* Blanco, ein Baum, der bei den Eingeborenen *„Panao“* heißt. Dieser Balsam wird nicht so viel verwandt wie Balao, wahrscheinlich weil er schwerer trocknet. Seine Darstellung ist

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 121.

[2]) *Ibidem* 1 (1906), A, 198.

dieselbe wie bei jenem. Der frische Balsam ist weiß, zähflüssig und von charakteristischem Geruch, durch den er von ähnlichen Produkten unterschieden werden kann. Er absorbiert Luftsauerstoff und dunkelt beim Stehen nach, trocknet aber selbst in dünner Schicht schwer. Bei 100° wird er flüssiger (Unterschied vom Balao); er löst sich in Äther oder Chloroform unter Wasserabscheidung und ist auch in Alkohol und Benzol zum Teil löslich; keiner seiner Bestandteile löst sich in Wasser. Über freier Flamme destilliert, verhält er sich wie Balaobalsam. Alle Proben enthielten Wasser (ca. 25 %), sesquiterpenhaltiges Öl (ca. 35 %) und feste Bestandteile (ca. 40 %). Das Sesquiterpen des Malapahobalsams siedet fast vollständig von 256 bis 261° (760 mm); $d_{30°}^{30°}$ 0,9165; $\alpha_{D30°}$ — 54°.

487. Mayapisbalsamöl.

Der Mayapisbalsam wird von *Dipterocarpus anisoptera vidaliana* gewonnen, einem ausschließlich auf den Philippinen vorkommenden Baum[1]). Er ist in seinem Verhalten den beiden vorher beschriebenen Balsamen sehr ähnlich. Eine Probe enthielt 15 % Wasser und 25 % sesquiterpenhaltiges Öl. Im Rückstand blieb ein hartes Harz. Das im Vakuum rektifizierte Öl hatte eine hellgelbe Farbe. $d_{30°}^{30°}$ 0,9056; Siedetemperatur 132 bis 140° (17 mm).

488. Öl aus festem Lagambalsam.

Der feste Lagambalsam stammt nach L. van Itallie und M. Kerbosch[2]) von *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. oder *D. trinervis* Bl., zwei nahe verwandten, vielleicht identischen Dipterocarpaceen[3]). Er kommt aus dem Innern Sumatras. Bei der Destillation mit Wasserdampf sind aus diesem Balsam 10,5 bis 22 % eines ätherischen Öls gewonnen worden, für das folgende Daten gefunden wurden: $d_{15°}$ 0,9065, α_D — 8,9°, $n_{D16,5°}$ 1,50029. Es besteht aus Caryophyllen (Smp. des Nitrosits 112 bis 113°).

---

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), A, 201.

[2]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 199.

[3]) Der flüssige Lagambalsam wird von *Canarium eupteron* Miq. (Familie der *Burseraceae*) abgeleitet. Siehe S. 148.

489. Dammarharzöl.

Die Hauptmenge des jetzt in den Handel kommenden Dammarharzes kommt von *Shorea Wiesneri* Schiffn. (Familie der *Dipterocarpaceae*) und von nahe verwandten Arten.

H. Haensel[1]) erhielt bei der Destillation des Harzes 1,06 % eines goldgelben, optisch inaktiven Öls; $d_{21°}$ 0,9352. Es begann bei 205° zu sieden, bis 240° gingen 60 % über, bis 265° weitere 30 %; der Rest verharzte.

Familie: CISTACEAE.

490. Ladanumöl.

Herkunft und Gewinnung. Ladanum oder Labdanum ist eine weiche, harzige Masse, die von mehreren Arten der Gattung *Cistus*, hauptsächlich von *C. creticus* L. und von *C. ladaniferus* L. (Familie der *Cistaceae*) auf Kreta gewonnen wird. Das klebrige Exsudat der Drüsenhaare der Blätter bleibt am Fell und den Bärten der weidenden Ziegen hängen und wird daraus mit einer Art von Kamm entfernt. In Spanien werden die Zweige, besonders von *C. ladaniferus*, mit Wasser ausgekocht, worauf das sich an der Oberfläche ansammelnde Harz abgeschöpft wird[2]).

Bei der Destillation des Ladanumharzes erhielten Schimmel & Co.[3]) 0,91 % eines goldgelben Öls von schönem, kräftigem Ambrageruch. Nach halbjährigem Stehen setzten sich prachtvolle Kristalle daraus ab, die etwa den vierten Teil des ganzen Öls ausmachten[4]).

Zusammensetzung. Nach H. Masson[5]) enthält das Öl zwei Ketone. Er behandelte eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 90° (15 mm) mit Hydroxylaminchlorhydrat, wobei er ein Oxim vom Sdp. 133° (16 mm) erhielt. Aus diesem wurde das Keton regeneriert, das, über das Semicarbazon (Smp. 207°) gereinigt, bei 200° (91° bei

[1]) Pharm. Ztg. 47 (1902), 819.
[2]) Vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record 2 (1911), 132, 155.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 63.
[4]) *Ibidem* Oktober 1893, 24.
[5]) Compt. rend. 154 (1912), 517.

18 mm) siedete, und das sich durch die Oxydation zu Benzoesäure als Acetophenon erwies. Das Vorkommen dieses Ketons in ätherischen Ölen war bis dahin noch nicht bekannt.

Ferner lieferte ein bei 70 bis 78° (15 mm) siedender Anteil ein Oxim vom Smp. 106° (Sdp. 126 bis 127° bei 17 mm), aus dem Masson ein Keton $C_9H_{16}O$ bekam von den Eigenschaften: Sdp. 178 bis 179° (66 bis 67° bei 10 mm), $d_{0°}$ 0,922, $\alpha \pm 0°$, $n_{D23°}$ 1,4494. Das Keton reagierte nicht mit Bisulfit; es gab ein Monobromid vom Smp. 41° und ein Semicarbazon vom Smp. 220 bis 221°. Mit Natrium und feuchtem Äther ließ es sich zu dem zugehörigen sekundären Alkohol reduzieren, der große Kristalle vom Smp. 51° (Sdp. 87° bei 28 mm) bildet. Kalte 3%ige Kaliumpermanganatlösung oxydierte das Keton zu Geronsäure (Sdp. 190 bis 191° bei 31 mm; Smp. des Semicarbazons 164°), aus der bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Bromoform und α,α-Dimethyladipinsäure resultierten. Durch diesen Abbau ist also bewiesen, daß das Keton $C_9H_{16}O$ das noch nicht beschriebene Trimethyl-1,5,5-hexanon-6 ist.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$$

Geronsäure

Außer diesen beiden Ketonen sind in dem Öl nach Masson auch Phenole, Ester und Sesquiterpenverbindungen vorhanden.

Nach einer Untersuchung von E. J. Emmanuel[1]) ist das Vorkommen von Guajol im Ladanumöl nicht ausgeschlossen.

CH_3
$\dot{C}H$
H_2C CO
H_2C $C(CH_3)_2$
CH_2

Trimethyl-1,5,5-hexanon-6

491. Cistusblätteröle.

Ein aus den Blättern von *Cistus ladaniferus* L. destilliertes Öl besaß einen unangenehmen, narkotischen und betäubenden Geruch. Es hatte das spez. Gewicht 0,925 bei 13° und siedete von 165 bis 280° unter Zersetzung und Abspaltung von Essigsäure[2]).

Ein aus frischen Blättern derselben Pflanze gewonnenes Destillat war hell gefärbt und von außerordentlichem Wohlgeruch,

[1]) Arch. der Pharm. 250 (1912), 111.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 53.

der dem des aus dem Harz erhaltenen Öls sehr ähnlich ist und, wie dieser, stark an Ambra erinnert. Die sonstigen Eigenschaften waren: $d_{15°}$ 0,9223, α_D — 11°12′, S. Z. 5,31, E. Z. 23,10. Löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, bei Mehrzusatz erfolgte Trübung unter reichlicher Paraffinabscheidung[1]).

Zwei weitere Cistusblätteröle[2]) sind von Schimmel & Co. aus spanischem Material destilliert worden. Sie zeichneten sich ebenfalls durch ein ambraähnliches Aroma aus und gleichen darin dem Öl aus Ladanum.

ÖL VON CISTUS MONSPELIENSIS L.

Ausbeute 0,015 %; $d_{15°}$ 0,9786; α_D + 1°40′; S. Z. 15,7; E. Z. 31,51. Das hellbraune Öl scheidet zwischen 20 und 25° reichlich Paraffin vom Smp. 64° ab.

ÖL VON CISTUS SALVIFOLIUS L.

Ausbeute 0,024 %; $d_{15°}$ 0,9736; α_D + 17°20′; S. Z. 16,86; E. Z. 22,73. Das Öl ist gelblichgrün und verhält sich in bezug auf die Paraffinausscheidung wie das vorige.

Familie: WINTERANACEAE (CANELLACEAE).

492. Weißzimtöl.

Die weiße Canella- oder Zimtrinde, auch falsche Winterrinde genannt, wird von der auf den Antillen und in Florida einheimischen *Canella alba* Murr. (*Winterana Canella* L., Familie der *Winteranaceae [Canellaceae]*) gewonnen.

Bei der Destillation der Rinde des weißen Zimts erhält man 0,75 bis 1,25 % ätherisches Öl, dessen Geruch einem Gemisch von Nelken- und Cajeputöl ähnlich ist. d 0,920 bis 0,935. Optisch ist es schwach rechtsdrehend, α_D + 1°8′.

Durch Ausschütteln mit Alkali ließ sich ein Phenol, Eugenol[3]) (Benzoyleugenol)[4]), abscheiden.

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80.

[3]) W. Meyer und von Reiche, Liebigs Annalen **47** (1843), 234.

[4]) Bruun, Proceed. Wisc. Pharm. Assoc. **1893**, 36.

Bei der Destillation der übrigen Anteile ging die niedrigste Fraktion von 165 bis 170° über. (d 0,888; α_D —3,38°). Durch Darstellung des Pinennitrosochlorids und des bei 122 bis 123° schmelzenden Pinennitrolbenzylamins wurde l-α-Pinen[1]) nachgewiesen. Die nächst höhere Fraktion bestand aus Cineol[2]) (Cineolsäure, Smp. 197°)[3]). Die höchst siedenden Teile des Öls enthalten Caryophyllen[1]), dessen Gegenwart durch Darstellung des kristallisierten, bei 92 bis 95° schmelzenden Caryophyllenhydrats dargetan wurde.

493. Karambusiöl.

Aus der Rinde des in Ostafrika einheimischen Karambusibaumes *(Warburgia Stuhlmannii* Engl., Familie der *Winteranaceae)* hat W. Lenz[4]) durch Destillation mit Wasserdampf 0,6% eines dicken, gelbroten, im auffallenden Lichte grünlich schimmernden Öls erhalten, das im Geruch dem Sandelöl ähnlich war. $d_{20°}$ 0,9864; $\alpha_{D20°}$ —41,2°; $n_{D20°}$ 1,51269; V.Z. 11,2; E.Z. nach Actlg. 111,5; mischbar mit absolutem Alkohol; von 90%igem Alkohol nahm es sein Gewicht klar auf, nach Zusatz von mehr Alkohol trat Trübung ein. Die Siedetemperatur lag bei 24 mm Druck zwischen 100 und 202°. Mit Natriumbisulfit ließ sich dem Öl ein aldehydischer Bestandteil entziehen, über den jedoch nähere Angaben fehlen. Außerdem wies Lenz geringe Mengen von Schwefelverbindungen nach.

Familie: VIOLACEAE.

494. Veilchenöl.

Aus den Blüten des wohlriechenden Veilchens, *Viola odorata* L. (Familie der *Violaceae*), kann durch Destillation kein ätherisches Öl erhalten werden. Man benutzt zur Gewinnung des kostbaren Riechstoffs entweder das Pomadeverfahren (siehe Bd. I, S. 280) oder neuerdings mehr das Extraktionsverfahren (siehe Bd. I, S. 261). Die Blätter des Veilchens werden ebenso verwendet wie die Blüten. Aus

[1]) R. T. Williams, Pharm. Rundsch. (New York) 12 (1894), 183.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 53.
[3]) Bruun, Proceed. Wisc. Pharm. Assoc. 1893, 36.
[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 20 (1910), 351.

Viktoria-Veilchen[1]) werden bei der Extraktion mit Petroläther 1,5 bis 1,8 % konkretes Öl erhalten, aus dem das flüchtige Öl in der im I. Bande auf S. 266 beschriebenen Weise gewonnen werden kann.

Nach H. von Soden[2]) gaben 1000 kg Veilchenblüten 31 g (0,0031 %) eines schwach grünlich gefärbten, nicht fluorescierenden ätherischen Öls, das im Kältegemisch nicht erstarrte; $d_{15°}$ 0,920; $\alpha_{D17°}$ +104° 15′; S. Z. 10; E. Z. 37; leicht löslich in Alkohol. Das ätherische Veilchenöl riecht in konzentriertem Zustand wenig nach Veilchen, erst bei einer Verdünnung von 1:5000 bis 10000 tritt dieser Duft, begleitet von einem krautigen, aus den Kelchblättern der Blüte stammenden Nebengeruch, deutlich hervor. Das Veilchenöl ist das kostbarste der praktisch verwendeten Öle. Die Herstellung des von den geruchlosen Beimengungen befreiten Öls würde sich ohne Berechnung der Fabrikationsunkosten auf ℳ 80000.— für 1 kg belaufen.

495. Stiefmütterchenöl.

Frisches blühendes Kraut nebst den Wurzeln von *Viola tricolor* L. (Familie der *Violaceae*) gab bei der Destillation nur sehr wenig, nämlich 0,00859 % ätherisches Öl, das stark nach Wintergrünöl roch; die kleine zur Verfügung stehende Menge ergab bei der Verseifung Salicylsäure vom Smp. 156° in fast quantitativer Ausbeute, sodaß das Öl fast nur aus Methylsalicylat zu bestehen scheint[3]).

Nach den Untersuchungen von A. Desmoulière[4]) ist das Methylsalicylat nicht als solches in den Stiefmütterchen enthalten, sondern in Form eines Glucosids, das bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluß eines Ferments in Salicylsäuremethylester und Traubenzucker zerfällt.

Das jedenfalls mit Gaultherin identische Glucosid konnte nur in amorpher Form erhalten werden.

Aus dem Umstande, daß der Geruch nach Wintergrünöl erst beim Zerreiben des Krautes auftritt, schließt Desmoulière, daß

[1]) Man verwendet in Südfrankreich verschiedene Veilchenvarietäten, nämlich Parma-Veilchen, Viktoria-Veilchen und Zar-Veilchen.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. 69 (1904), 261.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 58.

[4]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. 19 (1904), 121.

Glucosid und Ferment in verschiedenen Zellen der Pflanze enthalten sind und aus diesem Grunde nicht schon vorher aufeinander einwirken können. Es ist wahrscheinlich, daß bei den übrigen Violaceen die gleichen Verhältnisse vorliegen, doch wurde dies von Desmoulière nur noch für das kultivierte Stiefmütterchen bestätigt.

Familie: TURNERACEAE.

496. Damianablätteröl.

Als Stammpflanze der seit dem Jahre 1875 in Amerika arzneilich gebrauchten Damianablätter[1]) werden mehrere, zur Familie der *Turneraceae* gehörige *Turnera*-Arten, besonders *T. diffusa* Willd. und deren var. *aphrodisiaca* Ward genannt. Es kommen jedoch auch Blätter andrer Pflanzen, z. B. die von *Bigelovia veneta* Gray (*Aplopappus discoideus* DC.), als Damianablätter in den Handel. Aus der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials erklärt sich wohl auch die Verschiedenheit der bei den einzelnen Destillationen gewonnenen Öle.

F. W. Pantzer[2]) erhielt im Jahre 1887 0,5 % eines gelben Öls von aromatischem Geruch und warmem, campherartigem, bitterem Geschmack.

Schimmel & Co.[3]) gewannen im Jahre 1888 bei einer Destillation 0,9 % eines grünen, zähen, dickflüssigen Öls von kamillenartigem Geruch. Es hatte das spez. Gewicht 0,970 und siedete zwischen 250 und 310°. Die höchstsiedenden Anteile waren blau gefärbt.

Aus einem andern Posten Blätter erhielt dieselbe Firma[4]) im Jahre 1896 1 % Öl von folgenden Eigenschaften: d 0,943, $\alpha_D - 23°25'$, V. Z. 41,8. Beim Stehen in der Kälte machten sich an der Oberfläche kristallinische Ausscheidungen bemerkbar, ähnlich denen, die man beim Beginn des Erstarrens des Rosenöls beobachten kann. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß auch im Damianablätteröl Paraffine enthalten sind.

---

[1]) Vgl. Damiana (The mexican tea) by J. U. Lloyd, Pharm. Review 22 (1904), 126.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 59 (1887), 69.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 44.

[4]) *Ibidem* April 1897, 13.

Familie: CARICACEAE.

497. Öl von Carica Papaya.

Die Samen des Melonenbaumes, *Carica Papaya* L. (Familie der *Caricaceae*), liefern bei der Destillation ein ätherisches Öl, das Schwefel und Stickstoff enthält. Die Blüten schmecken nach Kresse; die ebenfalls scharf schmeckenden Wurzeln enthalten, ebenso wie Stamm und Blätter, ein Enzym und ein Senföl abspaltendes Glucosid[1]). Die Samen liefern nach D. Hooper[2]) bei der Destillation mit Wasser eine Allylverbindung.

Familie: THYMELACEAE.

498. Aquilariaholzöl.

Ein von einer *Aquilaria*-Art, wahrscheinlich von *A. malaccensis* Lam. (Familie der *Thymelaceae*) abstammendes Aloeholz ist auf Java als Riechholz in Gebrauch[3]). Es ist weiß, auffallend weich und leicht, im verharzten Zustand aber hart und schwer wie Gonystilusholz[4]).

Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen geringe Mengen eines farblosen Öls von schwachem, an Gonystilol[4]) erinnerndem Geruch über; es schieden sich aus ihm einzelne Kristalle aus, die sich nach Reinigung des Öls auch durch Impfen mit Gonystilol nicht vermehrten und daher eine andre Zusammensetzung haben wie dieses.

Familie: LYTHRACEAE.

499. Hennaöl.

Die Blüten des im Orient zum Färben benutzten Hennastrauches, *Lawsonia inermis* L. (Familie der *Lythraceae*), enthalten nach E. M. Holmes[5]) ein ätherisches Öl, das genau wie Teerose riechen soll.

[1]) L. Guignard, Journ. de Pharm. et Chim. V. **29** (1894), 412. — C. Hartwich, Apotheker Ztg. **17** (1902), 340.

[2]) Pharmaceutical Journ. **91** (1913), 369.

[3]) W. G. Boorsma, Bull. dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1.

[4]) Vgl. S. 168.

[5]) Pharmaceutical Journ. III. **10** (1880), 635.

Familie: MYRTACEAE.

500. Myrtenöl.

Oleum Myrti. — Essence de Myrte. — Oil of Myrtle.

Herkunft. Die in den felsigen Gebirgsgegenden der Mittelmeerländer, besonders Spaniens, Italiens und Südfrankreichs, sehr verbreitete Myrte, *Myrtus communis* L. (Familie der *Myrtaceae*), ist durch wohlriechende Blüten und Blätter ausgezeichnet. Zur Gewinnung des ätherischen Öls[1]) dienen nur die Blätter, die eine Ausbeute von etwa 0,3 % geben. Das Myrtenöl des Handels ist meist französischen oder spanischen Ursprungs, neuerdings kommt aber auch Öl andrer Herkunft in den Verkehr. Besonders geschätzt wird das corsicanische Öl.

Eigenschaften. Myrtenöl ist eine gelbe bis grünliche Flüssigkeit von angenehmem und erfrischendem Wohlgeruch. Die etwas voneinander abweichenden Eigenschaften der einzelnen Sorten sind in nachfolgender Tabelle[2]) zusammengestellt.

Öl aus	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslich
Spanien	0,913 bis 0,925	+22° bis +25°20′	1,467 bis 1,470	bis 1,7	68 bis 86	103 bis 117	in 1 bis 2, selten bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols.
Frankreich	0,890 bis 0,904	+15 bis +25°	1,464 bis 1,468	bis 1,8	19 bis 43	38 bis 56	in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, die meisten schon in 5 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols.
Corsica	0,883 bis 0,887	+22 bis +27°	1,464 bis 1,470	bis 1,7	13 bis 25	30 bis 38	in 1, manchmal erst in 2,5 Vol. 90 %igen Alk., nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.
Syrien	0,893 bis 0,922	+11 bis +26°	1,463 bis 1,468	bis 5	18 bis 31	54 bis 72	in 1, manchmal erst in 5 Vol. 80 %igen Alkohols.
Kleinasien	0,913	+10°42′	1,467	1,5	39,4	94,9	in 0,9 Vol. u. m. 80 %igen Alk.
Cypern	0,917	+8°11′	1,463	0,3	20,9	63,9	in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.
Algerien	0,881 bis 0,887	+25°52′ bis +27°30′	1,464	0,3 bis 1,1	17 bis 20,6	39,2	in 0,5, manchmal erst in 2,5 Vol. u. m. 90 %igen Alk.
Dalmatien	0,925	+13°20′	1,466	1,0	134,8	186,7	in 3,2 Vol. 70 %igen Alkohols.

[1]) Die frischen Früchte enthalten nach M. Raybaud (Journ. de Pharm. II. 20 [1834], 463; Pharm. Zentralbl. 1834, II. 932) ebenfalls ätherisches Öl.

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 80; April 1909, 69; April 1910, 77; Oktober 1911, 63; April 1912, 90.

Zusammensetzung. Die von 158 bis 160° siedende Fraktion besteht aus einem rechtsdrehenden Terpen $C_{10}H_{16}$ ([α] + 36,8°), dessen chemisches Verhalten auf Pinen[1]) hinwies. Daß hier wirklich α-Pinen vorliegt, wurde durch die Darstellung des Pinennitrosochlorids[2]) bewiesen. Eine Fraktion von derselben Siedetemperatur (α_D + 36°) ist von Schimmel & Co.[3]) in bekannter Weise (Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure) auf Camphen hin untersucht worden. Die erhaltenen, mehrfach aus Petroläther umkristallisierten Kristalle schmolzen in einem Falle bei 203 bis 204°, in einem andern bei 205°. Höher konnte der Schmelzpunkt in beiden Fällen nicht gebracht werden. Sowohl dieser Umstand als auch das ganz borneolartige Aussehen des erhaltenen Produktes sprachen dafür, daß kein reines Isoborneol, sondern ein Gemisch von Borneol und Isoborneol vorlag. Die Behandlung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme ergab kein positives Resultat und ließ ebenfalls auf ein Gemenge schließen. Es läßt sich daher nur sagen, daß in dem Vorlauf des Myrtenöls neben Pinen noch ein Kohlenwasserstoff vorhanden ist, der sich ähnlich wie Camphen verhält, wobei die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß ein dritter Kohlenwasserstoff beigemengt ist, der die Bildung von Borneol bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure veranlassen kann.

Das um 176° siedende Öl enthält Cineol. Beim Einleiten von Chlor-[4]) oder Bromwasserstoff[5]) entstehen die charakteristischen Additionsprodukte, durch deren Zerlegung mit Wasser das Cineol leicht rein erhalten werden kann.

Die bei 180° gewonnene Fraktion besteht aus Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125°). In den höher siedenden Teilen haben H. v. Soden und Fr. Elze[6]) einen neuen Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden, den sie Myrtenol benannt haben. Der Alkohol, der sich in dem Öl hauptsächlich als Essigester vorfindet, wurde durch Verseifung der Esterfraktion mit alkoholischem

[1]) Das „Myrten" Gladstones, Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 u. 25 (1872), 1.

[2]) E. Jahns, Arch. der Pharm. 227 (1889), 174.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 81.

[4]) Jahns, *loc. cit.*

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 29.

[6]) Chem. Ztg. 29 (1905), 1031.

Kali erhalten. Durch Überführung in den bei 116° schmelzenden sauren Phthalsäureester konnte das Myrtenol von beigemengten andern Alkoholen, z. B. Geraniol und Nerol[1]), getrennt werden. Aus dem Phthalsäureester erhält man das Myrtenol als ein dickflüssiges, farbloses Öl von Myrtengeruch. Sdp. 220 bis 221° (751 mm); 79,5 bis 80° (3,5 mm); $d_{15°}$ 0,985; $\alpha_D + 49°25'$. Es läßt sich quantitativ acetylieren.

Seine Konstitution (siehe Bd. I, S. 408) ist von F. W. Semmler und K. Bartelt[2]) aufgeklärt worden.

Myrtenöl wurde früher viel zur Darstellung von „Myrtol", wie die von 160 bis 180° siedende Fraktion bezeichnet wird, verwendet. Die dem Myrtol nachgerühmte antizymotische und desodorierende Wirkung[3]) dürfte wohl hauptsächlich auf seinen Gehalt an Cineol zurückzuführen sein.

501. Öl von Myrtus Pseudocaryophyllus.

Die Blätter von *Myrtus Pseudocaryophyllus* Gomez *(Pseudocaryophyllus sericeus* Bg., Familie der *Myrtaceae)* enthalten etwa 0,7 % eines nelkenartig riechenden Öls. $d_{18°}$ 0,9487[4]).

502. Guajavenblätteröl.

Der Guajavenbaum *(Psidium Guayava* Raddi, Familie der *Myrtaceae),* ist im tropischen Amerika heimisch und trägt fleischige Beerenfrüchte, die roh und eingemacht gegessen werden. Die Blätter (*„Djamboe"*-Blätter) sollen gekaut gegen Zahnschmerzen helfen und nach Altan[5]) 0,36 %, nach Th. Peckolt[6]) 0,09 % ätherisches Öl geben vom spez. Gewicht $d_{15°}$ 1,069 und dem Siedepunkt ca. 237°.

Aus Santiago de Cuba erhielten Schimmel & Co.[7]) ein Guajavenblätteröl, das in einer Ausbeute von 0,2 % gewonnen

---

[1]) Fr. Elze, Chem. Ztg. **34** (1910), 857.

[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 1363.

[3]) Bräutigam u. Nowack, Pharm. Ztg. **35** (1890), 224.

[4]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 355.

[5]) L'Union Pharmaceutique **1904**, 494; Chemist and Druggist **66** (1905), 14.

[6]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 346.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 124.

worden war. Es war citronengelb, der Geruch schwach aromatisch. $d_{15°}$ 0,9157; α_D —10°5′; $n_{D20°}$ 1,49638; S. Z. 2,0; E. Z. 6,4; löslich in ca. 10 Volumen 90 %igen Alkohols.

503. Pimentöl.

Oleum Amomi seu Pimentae. — Essence de Piment. — Oil of Pimento.

Herkunft und Gewinnung. Der in Westindien einheimische, immergrüne Strauch *Pimenta officinalis* Lindl. (Familie der *Myrtaceae*) wächst auf kalkhaltigem Boden in der Nähe der Küste auf Cuba, Haiti, San Domingo, Trinidad, Antigua und besonders auf Jamaica, ferner in Zentral-Amerika, Mexico, Costa Rica und Venezuela.

Zur Gewinnung[1]) des als Gewürz beliebten Piments oder Nelkenpfeffers („Allspice" der Amerikaner) werden die unreifen Beeren gesammelt und an der Sonne getrocknet. Die reifen Früchte enthalten ein süsses Mus, sind aber fast geruchlos und deshalb für den Handel ohne Wert.

Der Piment liefert bei der Destillation, die anfangs von einer starken Ammoniakentwicklung begleitet ist, 3 bis 4,5 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Pimentöl ist gelb bis bräunlich gefärbt und hat einen angenehm gewürzhaften, dem Nelkenöl ähnlichen, aber doch deutlich davon verschiedenen Geruch und einen stechenden, scharfen Geschmack. $d_{15°}$ 1,024 bis 1,055; α_D —0°40′ bis —5°; $n_{D20°}$ 1,525 bis 1,534; löslich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr, vereinzelt in der Verdünnung Opalescenz bis Trübung zeigend. Phenolgehalt, mit 3 %iger Natronlauge bestimmt, 65 bis 80 %.

Zusammensetzung. Schon die Versuche Bonastres[2]), der die Alkalisalze des sauren Bestandteils des Pimentöls darstellte, wiesen darauf hin, daß die Ähnlichkeit dieses Öls mit Nelkenöl durch das beiden gemeinsame Eugenol verursacht werde. Den Beweis für die Identität beider Phenole brachte

---

[1]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Vol. II, p. 51.

[2]) Journ. de Pharm. 13 (1827), 466. Vgl. auch *ibidem* 11 (1825), 187; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 11, I (1825), 127.

C. Oeser[1]), der durch Kalilauge das Eugenol aus dem Öl abschied und analysierte. Die später dargestellte Benzoylverbindung hatte den Schmelzpunkt 69 bis 70°, also den des Benzoyleugenols[2]).

Die nicht sauren Anteile des Öls sind von Schimmel & Co.[2]) untersucht worden, die das nicht an Natronlauge gebundene Öl im Vakuum fraktionierten.

Cineol. Die niedrigst siedenden Anteile (Sdp. 40 bis 50° bei 5 mm) wiesen einen ausgesprochenen Geruch nach Cineol auf. Nachdem durch Behandeln mit 3%iger Permanganatlösung etwa vorhandene Terpene und andre leicht oxydierbare Substanzen zerstört waren, wurde das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf abgeblasen und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen 170 und 180° ging eine kleine Menge über, die nach O. Wallach und E. Gildemeister[3]) mittels Permanganat zur Cineolsäure vom Smp. 202 bis 203° oxydiert wurde. Ein weiterer Nachweis für Cineol wurde durch die Jodolverbindung vom Smp. 112° geführt.

l-α-Phellandren. Die etwas höher siedenden Anteile (α_D — 36° 36′) gaben die Phellandrenreaktion mit salpetriger Säure (Nitrit, Smp. 119 bis 120°). Da das Nitrit rechts drehte ($[\alpha]_D$ in 10%iger Chloroformlösung + 95°), so liegt l-Phellandren vor.

Caryophyllen. Die bei 120 bis 125° (6 mm) siedende Fraktion gab, mit Schwefelsäure-Eisessig nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren behandelt, in guter Ausbeute den bei 97° schmelzenden Caryophyllenalkohol, der durch sein bei 136 bis 137° schmelzendes Phenylurethan charakterisiert wurde. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkristallisierten Caryophyllennitrosats wurde bei 159° gefunden, der des Nitrolpiperidids bei 146 bis 147°.

Eugenolmethyläther. Das hohe spez. Gewicht ($d_{15°}$ 0,941) der bei 120 bis 125° (6 mm) siedenden Fraktion ließ auf die Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Verbindung neben Caryophyllen schließen. Eine Zeiselsche Methoxylbestimmung hatte ein positives Ergebnis, und durch Oxydation einer bei 248 bis

---

[1]) Liebigs Annalen **131** (1864), 277.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 79.

[3]) Liebigs Annalen **246** (1888), 268.

260° siedenden Fraktion mit Kaliumpermanganat wurde die bei 179 bis 180° schmelzende Veratrumsäure erhalten und damit die Anwesenheit von Eugenolmethyläther bewiesen.

Palmitinsäure. Der Destillationsrückstand der alkalilöslichen Bestandteile erstarrte nach kurzer Zeit kristallinisch. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden feine Nädelchen erhalten, die sich durch den Schmelzpunkt von 60° und die Analyse des Silbersalzes als Palmitinsäure zu erkennen gaben.

Die Anwesenheit geringer Mengen Terpenalkohole ist wahrscheinlich, doch wurde bisher kein chemischer Nachweis für sie gebracht.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf einige quantitative Bestimmungen eines normalen, selbst destillierten Pimentöls von folgenden physikalischen Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,044, α_D —4° 30′. Der Eugenolgehalt wurde mit 3%iger Natronlauge und nach dem Verfahren von Verley und Bölsing (s. Bd. I, S. 614) ermittelt; nach der ersten Methode wurden 78% Eugenol, nach der zweiten 72,8 bzw. 72,9% gefunden. Eine nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung des von Phenolen befreiten Öls hatte folgendes Ergebnis: 1,527 g Substanz lieferten 1,9613 g AgJ. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 43,6% Methyleugenol des phenolfreien Öls = 9,6% des Gesamtöls.

504. Pimentblätteröl.

Das Imperial Institute zu London[1]) berichtet über ein auf Jamaica destilliertes Pimentblätteröl (von *Pimenta officinalis* Lindl., *Myrtaceae*) von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,026, α_D —5° 30′, löslich in 1,6 Volumen 70%igem Alkohol. 68,6% des Öls bestanden aus Phenolen (hauptsächlich Eugenol).

505. Bayöl.

Oleum Myrciae. — Essence de Bay. — Oil of Bay.

Herkunft. Da die zahlreichen Spezies der Gattungen *Pimenta* und *Myrcia* sehr variabel und einander sehr ähnlich sind und

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 438.

beim Sammeln die kleinen botanischen Unterschiede nicht beachtet werden, so kommt es, daß die Bayblätter des Handels nicht immer von ein und derselben Pflanze herrühren[1]), vielmehr Mischungen von Blättern mehrerer Arten sind. Nach E. M. Holmes[2]) ist die Stammpflanze der echten Bayblätter *Pimenta acris* Wight (*Eugenia acris* Wight et Arnott) und nicht *Myrcia acris* DC., wie von andern Botanikern angenommen wird.

Der Baybaum ist auf den westindischen Inseln heimisch und gedeiht besonders auf Dominica, das die besten Blätter liefert, ferner auf St. John, Barbuda, Montserrat, Saba, Antigua, Barbados und Portorico, aber nicht auf St. Thomas, dem Hauptplatz für die Bayrumgewinnung.

Wenn die Sträucher 5 Jahre alt sind, können die Blätter zum ersten Mal gepflückt werden und zwar in den trocknen Monaten Februar, März und April. Ein 10 Jahre alter Baum liefert jährlich 60 bis 100 lbs. Blätter, die in St. John mit 2 cts. für das Pfund bezahlt werden.

In Montserrat mit dem Baystrauch angestellte Anbauversuche haben einen ziemlich guten Erfolg gehabt[3]). Pro acre (40,4671 a) waren im Jahre 1908 850 einjährige Sämlinge angepflanzt worden; die Pflanzweite betrug 6 Fuß, während die einzelnen Reihen 9 Fuß voneinander entfernt waren. Als Zwischenkultur hatte man Baumwolle gewählt. Die erste Blätterernte fand im Juni 1911 statt, die Sträucher waren 6 Fuß hoch. Die Blätterausbeute, die sehr schnell zunimmt, betrug auf einer Versuchspflanzung in einem andern Teil der Insel 1905 2660, im Jahre 1910 8844 Pfd. für ein acre.

Auch in Kamerun gedeiht der Baystrauch gut; ein vom Botanischen Garten in Viktoria der Firma Schimmel & Co.[4]) zur Begutachtung eingesandtes, dort destilliertes Öl war dem westindischen völlig ebenbürtig. (Vgl. unter Eigenschaften.)

---

[1]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Vol. II. p. 56.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 837.

[3]) Report of the Botanic Station, Montserrat 1910—1911, S. 16; Bull Imp. Inst. **10** (1912), 147.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 13.

Neben dem echten Baybaum kommt auf den meisten der vorher genannten westindischen Inseln, aber auch auf Tortola und Trinidad[1]) eine Abart[2]) vor, *Pimenta acris* var. *citrifolia* (*Myrcia pimentoides* DC.; *Pimenta citrifolia* Kosteletzky), die wegen des citronenartigen Geruchs ihrer Blätter „Lemoncilla" „Bois d'Inde citron" oder „False Bay" genannt wird, und deren Blätter auch als „Citronella leaves" bezeichnet werden. Das daraus gewonnene Öl enthält große Mengen Citral und kann als Bayöl nicht verwendet werden.

Als Beimischung sind bei Bayblättern die Blätter von *Myrcia coriacea* DC. beobachtet worden. Außerdem werden die Blätter von *Canella alba*, auf Antigua „False" oder „Bastard Cinnamon" genannt, mit den Bayblättern verwechselt[2]).

Gewinnung. Obwohl, wie bereits erwähnt, der Baystrauch nicht auf St. Thomas wächst, ist diese Insel doch der Hauptproduktionsort Westindiens für Bayöl und Bayrum. Die zur Destillation gebrauchten Blätter kommen besonders von Portorico, St. John und Dominica. Zur Destillation werden auf St. Thomas nicht nur die Blätter, sondern auch die jungen Zweigspitzen verwendet. Es wird aus kupfernen, ca. 400 lbs. grüner Blätter fassenden Blasen von etwa 200 Gallonen (ca. 900 Liter) Inhalt destilliert. Die Blase wird mit Wasser gefüllt, unter Zusatz von 35 lbs. Kochsalz, oder das Wasser wird mit einem Drittel Seewasser vermischt. Die Ölausbeute wechselt mit der Jahreszeit und dem Standort der Sträucher. Im Durchschnitt liefern 130 bis 140 lbs. grüner Blätter eine Flasche (= $^1/_6$ Gallone = 0,76 Liter) Öl, was einer Ausbeute von ca. 1,2 bis 1,3 % entspricht.

Bei der Destillation scheidet sich ein Teil des Öls in der Vorlage an der Oberfläche ab, ein andrer sinkt zu Boden. Beide müssen später miteinander gemischt werden, wenn man ein normales Öl erhalten will. Dies geschieht aber nicht immer, da häufig Bayöle vorkommen, die teils zu leicht, teils zu schwer sind. Die Ausbeute aus getrockneten Blättern be-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.

[2]) Fr. Watts u. H. A. Tempany, West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 20; Oktober **1909**, 19. — W. C. Fishlock, West Indian Bulletin **12** (1912), 513; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 24.

trägt 2,5 bis 3,5 %. Als besonders gute Ware gilt die aus Dominica stammende.

Die Qualität der auf den Leeward-Inseln gewonnenen Öle ist schlecht, was hauptsächlich auf lässige Destillation zurückzuführen ist. Häufig werden die leichten und schweren Anteile des Öls getrennt verkauft, wobei es vorkommt, daß die leichten Anteile als ein mit Petroleum verfälschtes Bayöl zurückgewiesen werden. Die Ölausbeute aus 120 bis 140 lbs. grüner Blätter beträgt dort 26⅔ fluid oz. (1,1 bis 1,4 %).

Watts und Tempany[1]) haben Versuche darüber angestellt, inwieweit das Alter der Bayblätter auf die Ausbeute an Öl und auf dessen Eigenschaften von Einfluß ist, indem sie junge und alte Bayblätter von Montserrat destillierten. Die gefundenen Werte sind derart, daß sich direkte Schlüsse nicht daraus ziehen lassen.

Der Bayrum wird entweder durch Destillieren von Bayblättern mit Rum oder hochprozentigem Spiritus oder durch Mischen von Bayöl mit Rum oder Alkohol gewonnen. Der durch Destillation gewonnene Bayrum ist der beste. Zu diesem Zweck werden in der Kupferblase 400 lbs. grüner oder 200 lbs. getrockneter Blätter mit 65 Gallonen Demerara-Rum vermischt und die Blase mit Wasser aufgefüllt. Das Destillat bildet den echten Bayrum des Handels.

Eigenschaften. Bayöl ist eine gelbe, an der Luft bald braun werdende Flüssigkeit von angenehmem, an Nelkenöl erinnerndem Geruch und scharfem, würzigem Geschmack. $d_{15°}$ 0,965 bis 0,985, bei weniger guten Ölen herab bis zu 0,951; α_D links, bis $-2°$, selten bis $-3°$; $n_{D20°}$ 1,510 bis 1,520; Phenolgehalt (Eugenol und Chavicol) 59 bis 66 %, bei minderwertigen Ölen bis herab zu 40 % (mit 3 %iger Lauge bestimmt); frisch destilliertes Öl löst sich meist schon in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, die Löslichkeit nimmt aber sehr schnell ab und oft geben die Öle schon nach kurzer Zeit selbst mit 90 %igem Alkohol nur in der Konzentration eine klare Lösung, ein Verhalten, das auf die Polymerisation des im Bayöl enthaltenen Myrcens zurückzuführen ist.

---

[1]) West Indian Bulletin 9 (1908), 273; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 20.

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Herkunft	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	Phenolgehalt	
Kamerun[1] . .	0,9753	—3°	—	64 %	
Bermuda[2] . .	1,0301	—3° 4′	1,53012	61 %	
Guadeloupe . .	0,934[3])	—2° 46′	—	38 %	
„ . .	0,926[3])	—3° 10′	—	41 %	
„ . .	0,980[3])	—1° 48′	—	—	
„ . .	0,9682	—1° 12′	—	35 %	
„ . .	0,9474	—1° 20′	—	24 %	
„ . .	0,9627	—1° 50′	—	43 %	
Fidschi-Inseln[4])	0,9893	—1°	1,52008	23 %	
„	0,9605	—2° 10′	1,51182	24 %	
Citronenbayöl.					Citral-gehalt
Trinidad[5]) . . .	0,882 (25°)	—0° 37′	—	—	65 %
Tortola[6]) . . .	0,8937 $(\frac{27°}{16,6°})$	—0,16°	—	10 %	44 %

Zusammensetzung. Die Identität des spezifisch schweren Hauptbestandteils des Öls mit Eugenol scheint zuerst von G. F. H. Markoe[7]) erkannt worden zu sein. Die erste eingehendere Untersuchung des Öls rührt von O. Mittmann[8]) her. Er fand neben Eugenol eine geringe Menge Methyleugenol, was später von andrer Seite bestätigt wurde. Bei der fraktionierten Destillation erhielt er einen kleinen von 160 bis 185° siedenden Anteil, der nach seiner Ansicht aus zwei Terpenen bestand, von denen er das niedrig siedende für Pinen hielt, während er in dem höher siedenden Dipenten vermutete.

Nach einer späteren Untersuchung von F. B. Power und C. Kleber[9]) ist im Bayöl keins dieser beiden Terpene, dahin-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 13.

[2]) *Ibidem* April **1904**, 13.

[3]) *Ibidem* April **1903**, 11.

[4]) *Ibidem* Oktober **1909**, 19.

[5]) *Ibidem* Oktober **1896**, 77 u. April **1909**, 20.

[6]) Watts u. Tempany, West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 20.

[7]) Proceed. Americ. pharm. Ass. **25** (1877), 438; Pharmaceutical Journ. III. **8** (1878), 1005.

[8]) Arch. der Pharm. **227** (1889), 529.

[9]) Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 60.

gegen eine ganze Reihe andrer, von Mittmann übersehener Körper enthalten. In dem niedrigst siedenden Destillat (67 bis 68° bei 20 mm) fanden sie einen neuen Kohlenwasserstoff, und zwar den ersten Vertreter der olefinischen Terpene, den sie Myrcen (siehe Bd. I, S. 294) nannten.

Neben Myrcen enthält das Bayöl noch l-Phellandren (Nitrit), andre Terpene dagegen nicht.

Die von den Phenolen und Terpenen befreiten Anteile gaben mit Natriumbisulfit eine feste Verbindung, durch deren Zersetzung Citral (Cityl-β-naphthocinchoninsäure) erhalten wurde. Nach Entfernung des Citrals blieb ein anisartig riechendes Öl zurück, das zum Teil aus Methylchavicol bestand. Durch Oxydation wurde es in Anissäure, durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Anethol übergeführt. Die höchst siedenden Teile des Öls enthielten Methyleugenol.

Beim Behandeln des durch Alkali aus dem Öl abgeschiedenen Phenols mit Methyljodid erhielten Power und Kleber ein Gemenge von Methyleugenol und Methylchavicol, woraus hervorgeht, daß im Bayöl neben Eugenol auch Chavicol vorhanden ist.

Nach ihrem Mengenverhältnis geordnet, sind die Bestandteile des Bayöls folgende: Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren, Citral.

In den Destillationswässern sind von Schimmel & Co.[1]) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl aufgefunden worden.

Verfälschung und Prüfung. Die durch ein zu niedriges spezifisches Gewicht von der Norm abweichenden Bayöle sind in vielen Fällen Öle, bei denen die leichten und schweren Anteile nicht im richtigen Verhältnis gemischt wurden, manchmal aber auch mit Petroleum[2]) verfälschte Produkte.

Da Bayöl kein Pinen enthält, so kann etwa beigemischtes Terpentinöl ohne Schwierigkeiten entdeckt werden. Man destilliert von 10 ccm Bayöl 1 ccm langsam in einem Fraktionskölbchen ab und mischt das Destillat mit 1 ccm Amylnitrit und 2 ccm Eisessig. Hierzu setzt man tropfenweise und unter Umschütteln, während das Ganze im Kältegemisch gut abgekühlt wird, so lange von einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 12.

[2]) *Ibidem* Oktober 1902, 13.

Salzsäure hinzu, als noch Blaufärbung entsteht. Bei Anwesenheit von Pinen bildet sich ein weißer Niederschlag von Pinennitrosochlorid. Auf diese Weise sind 10 % Terpentinöl im Bayöl nachweisbar.

506. Baybeerenöl.

Baybeeren von den Bermuda-Inseln[1]) gaben bei der Destillation 3,66 % eines gelbbraunen Öls von aromatischem Geruch, der deutlich verschieden war von dem des gewöhnlichen Bayöls. $d_{15°}$ 1,0170; α_D — 7° 3′; Phenolgehalt 73 %; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als etwa 4 Vol. Trübung; löslich in 0,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Die Phenole bestehen aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. ca. 70°). Die Nichtphenole enthalten reichliche Mengen l-Phellandren (Nitrit, Smp. 103 bis 104°), Myrcen scheint dagegen in dem Öl nicht vorhanden zu sein.

Baybeeren von Mauritius, die Schimmel & Co.[2]) vom Imperial Institute in London erhalten hatten, lieferten bei der Destillation 3,3 % eines hellbraunen Öls, das im Geruch und den sonstigen Eigenschaften ganz dem westindischen Bayblätteröl glich. $d_{15°}$ 0,9893; α_D — 1° 20′; $n_{D20°}$ 1,51902; Eugenolgehalt 70 %; löslich in 0,8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

507. Öl von Campomanesia reticulata.

Aus frischen Blättern der in Brasilien einheimischen Myrtacee *Campomanesia reticulata* Berg hat Th. Peckolt[3]) bei der Destillation 0,0029 % dünnflüssiges Öl von brennend gewürzhaftem Geschmack und angenehmem, myrtenähnlichem Geruch erhalten.

508. Öl von Calyptranthes paniculata.

Unter dem Namen „May-oil" erhielten Schimmel & Co.[4]) ein aus Portorico stammendes Destillat der zu den Myrtaceen gehörigen *Calyptranthes paniculata* Ruiz et Pav. Das dem

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 86.
[2]) *Ibidem* Oktober **1910**, 19.
[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 358.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 98.

Lemongrasöl ähnliche Öl hatte das spez. Gewicht (15°) 0,9509 und eine optische Drehung von — 1° 52′. In 80 %igem Alkohol war das Öl sehr leicht löslich, wogegen die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol unvollkommen war. Das Öl enthielt 62,5 % Citral.

509. Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum. — Essence de Girofle. — Oil of Cloves.

Herkunft und Gewinnung Der immergrüne, zur Familie der *Myrtaceae* gehörige Nelkenbaum, *Eugenia caryophyllata* Thunb. (*Caryophyllus aromaticus* L.), ist ursprünglich auf den Philippinen einheimisch und wird jetzt auf Amboina, Réunion, Mauritius, Madagaskar und Malakka (Penang) kultiviert. Im grössten Maßstabe findet sein Anbau aber auf den ostafrikanischen Inseln Sansibar[1]) und Pemba statt, die beide zusammen mit ungefähr 7/8 an der gesamten Nelkenproduktion der Welt beteiligt sind.

Nelken sind die vor der vollen Entwicklung gesammelten und an der Luft getrockneten Blütenknospen des in allen Teilen aromatischen Nelkenbaumes. Der Blütenstand ist eine vollständige, bis zu 35 Einzelblüten enthaltende Trugdolde. Jede Blüte hat einen fast 1 cm langen, fleischigen Blütenboden *(receptaculum)*, der anfangs hellfarbig ist, später grün und kurz vor dem Aufblühen der Knospe dunkelrot wird. Bei Eintritt dieser Färbung wird die Blütenknospe, weil sie dann am ölreichsten ist, gesammelt und an der Luft getrocknet. Die Blütenknospen kultivierter Bäume enthalten mehr Öl als die wild wachsender.

Die kurz vor der Reife gesammelten Beerenfrüchte kamen früher unter dem Namen „Mutternelken" *(anthophylli)* in den Handel.

Zur Aufzucht junger Pflanzen sind nur ganz frische Samen geeignet, deren Versand unter Wasser geschehen muß. Die Sämlinge wachsen sehr langsam und können erst im Alter von 3 oder 4 Jahren verpflanzt werden, auch sind sie sorgfältig vor den Sonnenstrahlen zu schützen. Die Schwierigkeiten, den Baum aufzuziehen, haben seine Kultur beschränkt, und er ist

[1]) Vgl.: O. Baumann, Der Sansibar-Archipel. II. Heft, Die Insel Sansibar, III. Heft, Die Insel Pemba. Leipzig 1897 und 1899. Ferner: A. Engler u. G. Volkens, „Über den Gewürznelkenbau in Sansibar". Notizbl. bot. Gart. Berlin. Nr. 9. (August 1897), 277 und J. E. E. Craster, Pemba, the spice island of Zanzibar. (Ein Auszug hieraus findet sich im Chemist and Druggist 83 [1913], 825.)

außerhalb Sansibars und Pembas kaum zu finden. Pemba liefert dreimal soviel Nelken wie Sansibar.

Die Ernte muß in verhältnismäßig kurzer Zeit eingebracht werden. Männer, Frauen und Kinder halten sich dann fast den ganzen Tag in den Bäumen auf. Die abgepflückten Nelken lassen sie in ein um den Hals gebundenes Tuch fallen. Später werden die Nelken von den Stielen getrennt und vor den Häusern auf Matten zum Trocknen ausgebreitet.

Wie bereits erwähnt, sind die Nelken die noch geschlossenen Blütenknospen, die, sobald sie eine zart purpurrote Farbe zeigen, gepflückt werden. Wartet man zu lange, so öffnet sich die Knospe, und es erscheint die kleine, sternförmige, weiße Nelkenblüte. Nach einem oder zwei Tagen fallen die Blütenblätter ab, der Fruchtkörper schwillt an, und es entwickeln sich die olivgrünen Früchte, die einen großen Steinkern enthalten und purpurfarbiges, nach Nelken schmeckendes Fruchtfleisch haben, das nur von Affen gefressen wird.

Die Nelkenbäume werden von den Arabern nicht zurückgeschnitten, infolgedessen bildet sich ein dichtes Gewirr von Ästen, und die Blüten erscheinen nur noch in dem oberen Teil des Baumes, was die Ernte sehr erschwert und zum Teil unmöglich macht. Man nimmt an, daß durch rationelles Zurückschneiden sowie durch Düngung die Ernte um 50 % erhöht werden könnte.

Zur Destillation werden nur Sansibarnelken (unter welcher Bezeichnung die von Pemba herrührenden Nelken inbegriffen sind) verwendet. Die Nelken von Amboina und Réunion sind zwar ölreicher, werden aber wegen ihres bessern Aussehens verhältnismäßig höher bezahlt, als die Differenz im Ölgehalt rechtfertigt. Am teuersten ist die Madagaskarnelke aus St. Marie an der Südspitze der Insel. Sie gibt eine hohe Ausbeute an Öl, das zwar von Pariser Parfumeuren für feiner gehalten wird, dem aber nach andrer Ansicht besondere Vorzüge nicht zuerkannt werden können[1]).

Die Nelken werden entweder ganz oder zerkleinert destilliert; man gewinnt je nach der Destillationsart (Wasser oder trockner Dampf) ein spezifisch schwereres, eugenolreicheres, oder ein leichteres Öl, in dem die nichtphenoligen Bestandteile verhältnismäßig stärker vertreten sind. Das in den Destillationsvorlagen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 28.

sich ansammelnde Öl schwimmt teils auf dem Wasser, teils sinkt es darin unter. Durch Zusammenmischen beider Teile erhält man das normale Nelkenöl. Die Ausbeute aus Sansibarnelken beträgt 16 bis 19 %.

Produktion und Handel. Wie bereits erwähnt, kommen für die Industrie der ätherischen Öle nur die ostafrikanischen Nelken und Nelkenstiele in Frage, und nur auf diese bezieht sich nachfolgende Statistik, deren Zahlen den Berichten der Firma Schimmel & Co. entnommen sind.

Die jährliche Ernte an Nelken in Ostafrika betrug in den Jahren 1893/94 bis 1911/12[1]):

	Sansibar Frasilas[2])	Pemba Frasilas[2])		Sansibar Frasilas[2])	Pemba Frasilas[2])
1893/94 . .	197 710	402 621	1903/04 . .	28 369	96 792
1894/95 . .	102 208	307 860	1904/05 . .	79 860	675 683
1895/96 . .	165 901	413 124	1905/06 . .	181 536	109 931
1896/97 . .	84 592	224 362	1906/07 . .	55 833	202 633
1897/98 . .	44 941	150 703	1907/08 . .	213 667	541 998
1898/99 . .	149 417	481 565	1908/09 . .	165 733	449 685
1899/1900 .	59 741	206 640	1909/10 . .	109 682	300 043
1900/01 . .	37 567	201 192	1910/11 . .	51 996	139 307
1901/02 . .	43 626	321 599	1911/12 . .	218 023	590 771
1902/03 . .	175 420	251 780			

Die jährliche Ausfuhr von Nelken aus Sansibar, von wo aus die Verschiffung sämtlicher ostafrikanischer Nelken stattfindet, betrug[3]):

1898 . .	10 856 566	engl. Pfd.	im	Werte	von	2 155 956	Rupien
1899 . .	16 593 340	„	„	„	„	„	2 958 487	„
1900 . .	11 788 095	„	„	„	„	„	2 372 227	„
1901 . .	11 962 069	„	„	„	„	„	2 465 373	„
1902 . .	10 125 769	„	„	„	„	„	2 957 589	„
1903 . .	12 092 138	„	„	„	„	„	2 795 980	„
1904 . .	14 502 775	„	„	„	„	„	4 986 449	„
1905 . .	15 312 952	„	„	„	„	„	4 306 090	„
1906 . .	15 105 760	„	„	„	„	„	5 349 545	„
1907 . .	18 214 668	„	„	„	„	„	5 941 817	„
1908 . .	14 974 872	„	„	„	„	„	3 974 398	„
1909 . .	20 285 001	„	„	„	„	„	4 956 142	„
1910 . .	12 783 149	„	„	„	„	„	3 802 048	„

[1]) Das Erntejahr läuft vom 1. August bis 31. Juli.

[2]) 1 Frasila = 35 Pfd. engl. = 15,876 kg.

[3]) Die Nelkenausfuhr beläuft sich auf etwa 35 bis 40 % der Gesamtausfuhr.

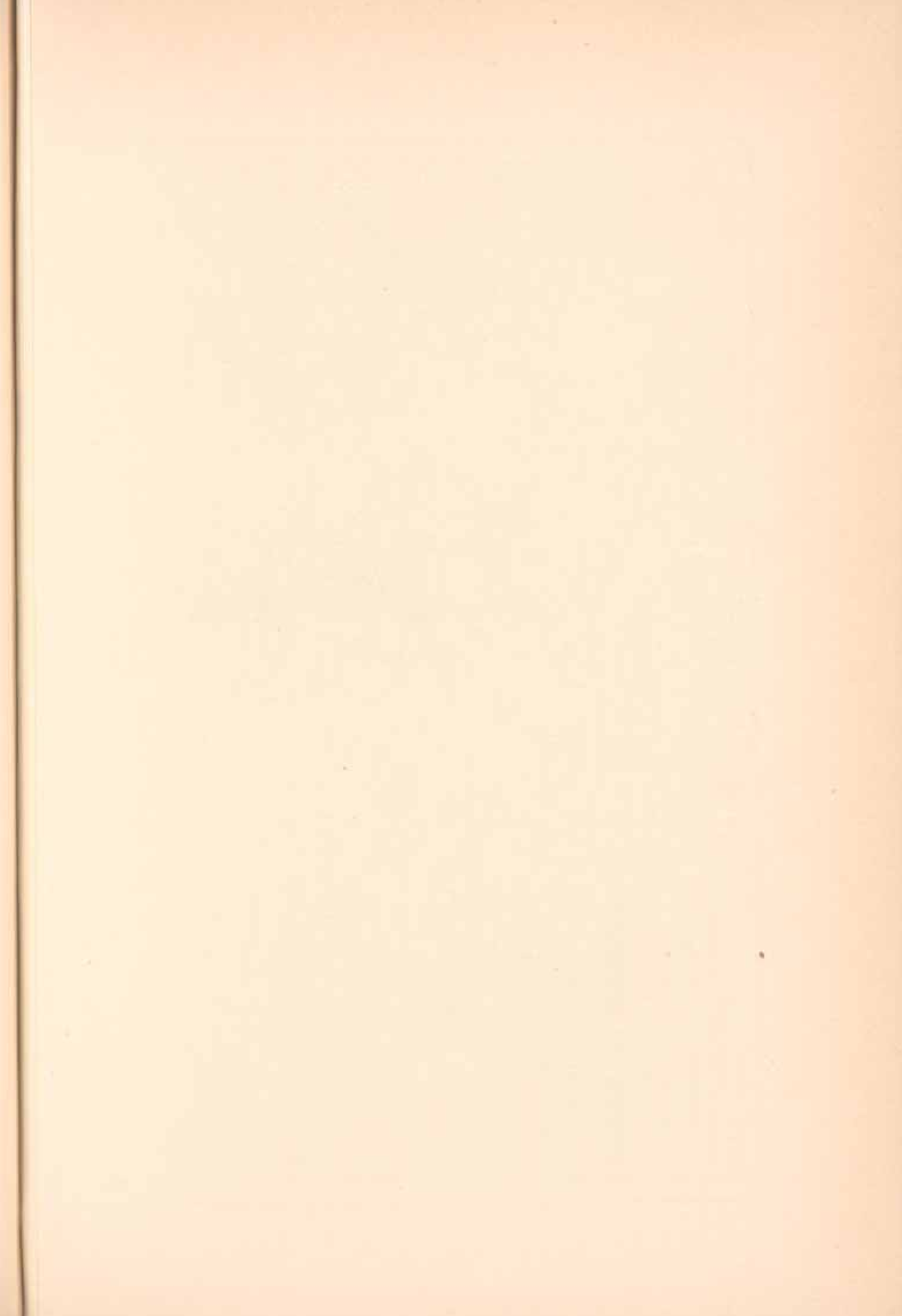
Nach den einzelnen Ländern und deren Häfen wurden ausgeführt[1]):

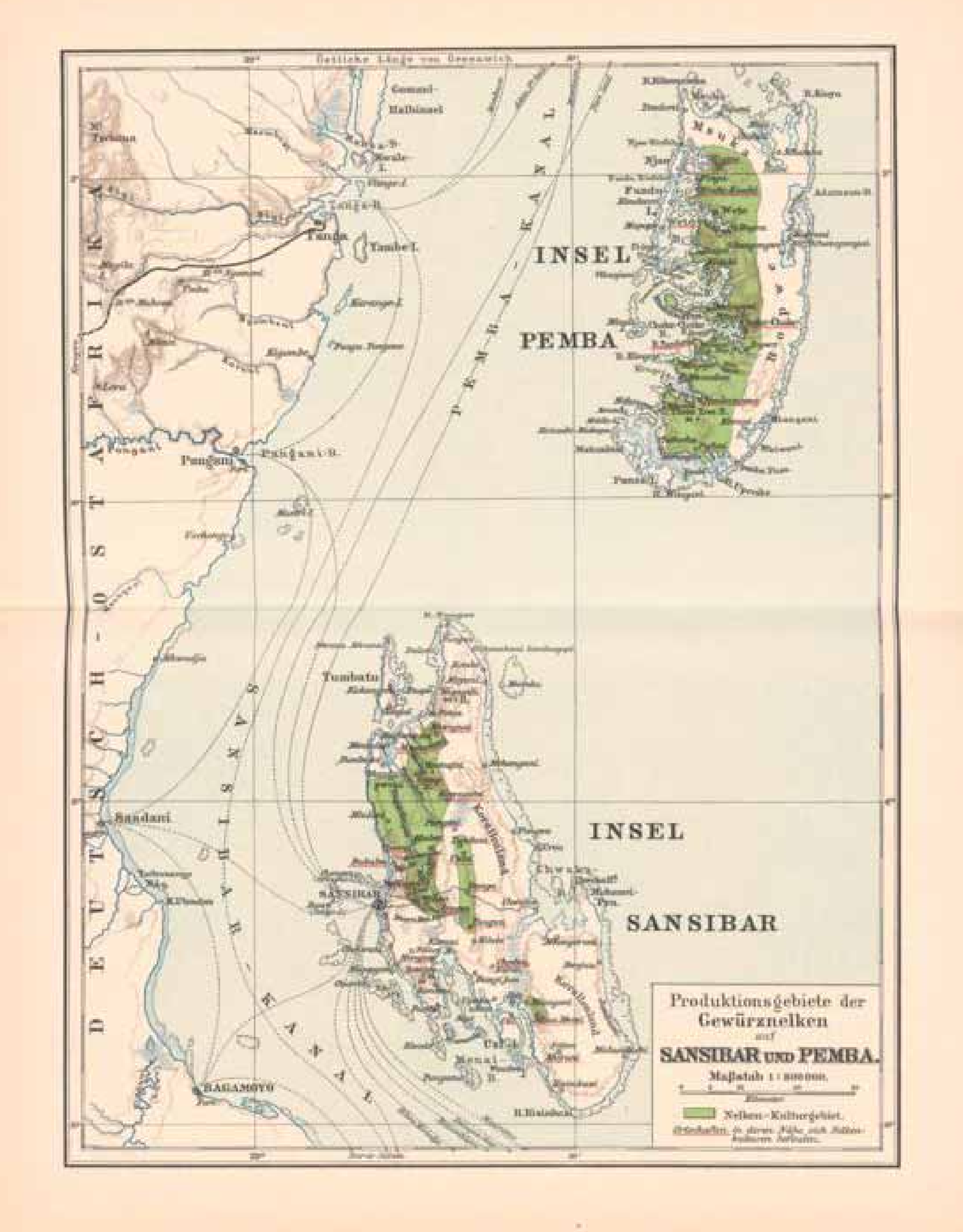
	1898 Pfd.	1898 Rup.	1899 Pfd.	1899 Rup.	1900 Pfd.	1900 Rup.
Europa . . .	4 138 086	797 375	8 028 780	1 394 217	5 235 380	1 031 952
Rotterdam .	—	—	4 473 240	786 212	2 674 160	537 810
Amsterdam	—	—	294 000	49 395	84 000	18 000
London . .	—	—	1 432 475	254 852	1 404 968	274 520
Hamburg .	—	—	1 249 850	204 267	715 260	122 912
Marseille .	—	—	292 215	52 229	217 000	49 800
Amerika . .	729 960	149 402	648 970	110 008	719 600	150 079
Asien . . .	5 912 800	1 194 032	7 599 517	1 397 837	5 769 233	1 177 754
Afrika . . .	75 720	15 147	316 073	56 425	63 814	12 442

	1901 Pfd.	1901 Rup.	1902 Pfd.	1902 Rup.	1903 Pfd.	1903 Rup.
Europa . . .	4 470 632	888 110	4 160 485	852 006	3 551 966	765 411
Rotterdam .	2 330 764	466 168	2 210 420	472 430	677 618	—
London . .	1 841 493	364 955	1 295 910	253 490	2 014 289	—
Hamburg .	125 720	23 220	425 015	78 172	465 995	—
Marseille .	133 000	25 200	188 475	39 214	251 664	—
Amerika . .	252 000	50 700	412 300	88 031	852 361	189 102
Asien . . .	7 081 471	1 496 053	5 412 143	1 091 456	7 560 852	1 812 787
Indien (Bombay)	—	—	4 924 255	996 820	—	—
Afrika . . .	153 996	30 510	140 841	26 096	126 959	28 680

	1904 Pfd.	1904 Rup.	1905 Pfd.	1905 Rup.	1906 Pfd.	1906 Rup.
Europa . . .	7 312 375	2 633 787	5 673 319	1 676 468	8 939 789	3 176 924
Rotterdam .	1 096 860	—	1 814 460	554 887	1 543 310	557 320
London . .	4 779 340	—	2 762 850	820 638	2 650 919	915 629
Hamburg .	444 995	—	633 284	181 335	3 841 300	1 387 202
Marseille .	251 669	—	218 750	54 230	585 760	207 338
Amerika . .	2 056 175	713 420	1 769 860	401 027	717 900	238 975
Asien . . .	4 839 524	1 601 061	7 810 508	2 123 255	5 355 875	1 901 368
Indien . .	—	1 554 191	—	1 985 878	—	1 782 609
Afrika . . .	94 701	38 191	59 265	15 340	92 196	32 278

[1]) Da die Ladepapiere in Sansibar auf beliebige Verschiffung (optional transhipment) nach Rotterdam, London oder Hamburg ausgestellt werden, stimmen die wirklich nach den genannten Häfen ausgeführten Mengen kaum mit den deklarierten Mengen überein. Für Deutschland ist außerdem zu bemerken, daß nicht die gesamte Einfuhr über Hamburg erfolgt, da manche Firmen ihren Bedarf in Holland decken und auf dem Landwege erhalten.




Produktionsgebiete der
Gewürznelken
auf
SANSIBAR UND PEMBA.
Maßstab 1 : 800000.
Nelken-Kulturgebiet.
DEUTSCH-OSTAFRIKA
INSEL
PEMBA
INSEL
SANSIBAR
PEMBA-KANAL
SANSIBAR-KANAL
Östliche Länge von Greenwich
Tanga
Tanga-B.
Pangani
Pangani-B.
Sandani
BAGAMOYO
SANSIBAR
Tumbatu
Chwaka
Tumbe I.
Gomani-Halbinsel
Fundu
R. Kisimkasi



	1907 Pfd.	1907 Rup.	1908 Pfd.	1908 Rup.	1909 Pfd.	1909 Rup.
Europa . . .	10 457 830	3 387 448	7 197 375	1 894 363	10 638 889	2 596 530
Rotterdam .	952 006	295 300	560 351	141 704	3 007 720	712 148
London . .	3 298 930	1 112 693	2 283 330	600 075	1 592 492	405 447
Hamburg .	5 529 056	1 770 961	3 296 968	886 785	4 498 151	1 111 183
Marseille .	418 850	125 867	894 986	225 757	1 041 827	250 876
Amerika . .	1 102 420	306 061	651 780	184 578	2 364 940	589 941
Asien . . .	6 553 453	2 215 262	7 051 342	1 876 332	7 183 252	1 746 728
Indien . .	—	2 149 154	—	—	—	—
Afrika . . .	100 965	33 046	74 375	18 725	97 920	22 843

	1910 Pfd.	1910 Rup.	1911 Rup.	1912 Rup.
Europa . . .	4 800 676	1 323 287	2 411 944	1 943 107
Rotterdam .	1 685 900	432 485	—	—
London . .	565 829	215 019	811 758	602 838
Hamburg .	2 177 370	560 317	1 267 586	1 153 547
Marseille .	188 467	59 251	—	—
Amerika . .	1 096 215	303 592	1 050 971	570 952
Asien . . .	6 788 231	2 138 243	3 030 477	2 594 377
Afrika . . .	128 019	36 926	—	—

Die vorstehenden, den Berichten des Kaiserlichen Deutschen Konsulats in Sansibar entnommenen Zahlenangaben seien nachstehend durch die Zahlen des dortigen britischen Konsulats ergänzt.

	1904 Pfd. Sterl.	1905 Pfd. Sterl.	1906 Cwt.	1906 Pfd. Sterl.	1907 Cwt.	1907 Pfd. Sterl.
Gesamtausfuhr . .	—	287 073	134 882	356 836	162 631	396 121
Großbritannien . .	119 913	54 709	23 667	62 042	26 455	74 179
Britisch-Indien . .	98 454	132 236	44 610	112 162	56 542	134 071
Niederlande . . .	24 866	36 992	13 801	37 155	8 500	19 687
Vereinigte Staaten	47 651	32 735	6 410	15 932	9 843	20 404
Deutsches Reich .	9 221	12 089	34 297	92 840	49 367	118 064
Frankreich . . .	16 274	3 615	5 230	13 822	3 741	8 391
Österreich-Ungarn	3 944	2 573	1 344	3 522	625	1 405
Italien	—	—	1 469	3 685	1 688	4 103
Andre Länder . .	—	—	4 054	9 798	2 870	6 811

	1908 Cwt.	1908 Pfd. Sterl.	1909 Cwt.	1909 Pfd. Sterl.	1910 Cwt.	1910 Pfd. Sterl.
Gesamtausfuhr . .	133 704	264 960	181 116	330 410	114 135	253 470
Großbritannien . .	20 389	40 005	16 004	27 030	5 052	14 335
Britisch-Indien . .	61 312	121 944	62 329	113 314	59 106	139 946
Niederlande . . .	5 003	9 447	26 826	47 475	15 053	28 828
Vereinigte Staaten	5 841	12 305	21 115	39 330	9 787	20 240
Deutsches Reich .	29 438	59 119	40 162	74 079	19 440	37 354
Frankreich . . .	8 205	15 150	9 302	16 725	1 683	3 950
Österreich-Ungarn	759	1 456	2 054	3 557	629	1 415
Italien	538	926	2 049	3 591	1 005	2 337
Andre Länder . .	2 219	4 708	1 275	5 309	2 380	5 065

	1911 Cwt.	1911 Pfd. Sterl.	1912 Cwt.	1912 Pfd. Sterl.
Gesamtausfuhr . .	180 905	436 991	136 178	342 173
Großbritannien . .	23 939	54 117	16 361	40 189
Britisch-Indien . .	76 070	198 239	56 735	168 935
Niederlande . . .	938	1 975	—	—
Vereinigte Staaten .	31 436	70 065	23 005	38 063
Deutsches Reich .	36 014	84 506	32 104	76 903
Frankreich . . .	3 069	7 026	1 845	4 324
Österreich-Ungarn .	2 453	5 401	2 048	4 250
Italien	2 813	6 076	1 156	2 394
Andre Länder . .	4 173	9 586	2 924	7 115

Die über Hamburg nach Deutschland eingeführten Nelkenmengen waren

1898	1899	1900	1901	1902	1903
13 000	24 500	27 000	19 300	—	17 000 Matten
1904	1905	1906	1907	(1908/13 fehlen)	
9600	19 500	24 000	29 600 Matten.		

Nach der Aufstellung der Deputation für Handel und Schiffahrt in Hamburg betrug die dortige Einfuhr an Nelken seewärts[1]):

1908	23 202 dz	im Werte von	2 367 530 ℳ
1909	27 514 „	„ „ „	2 479 380 „
1910	20 298 „	„ „ „	1 934 350 „
1911	21 269 „	„ „ „	2 544 600 „
1912	21 964 „	„ „ „	2 400 020 „
1913	21 109 „	„ „ „	2 990 600 „

Nelkenstiele.

Über die Produktion von Stielen ist nur sehr spärliches Zahlenmaterial vorhanden. Die Ernte im Jahre 1911 hatte einen Wert von 193 535 Rupien, die des Jahres 1912 von 376 775 Rupien. Fast die gesamte Ernte wird nach Europa, und zwar überwiegend nach Hamburg ausgeführt. Im einzelnen ging die Ausfuhr, nach Mitteilungen des Kaiserlich Deutschen Konsulats in Sansibar, nach folgenden Ländern:

	1898 Pfd.	1898 Rup.	1899 Pfd.	1899 Rup.	1900 Pfd.	1900 Rup.
Europa . . .	584 640	24 055	3 605 245	104 351	1 743 426	70 453
Asien	305 561	14 845	216 483	6 748	220 447	11 621
Amerika . . .	336 875	19 657	555 940	31 708	98 000	7 700
Afrika . . .	—	—	—	—	—	—

[1]) Privatmitteilung.

	1901 Pfd.	1901 Rup.	1902 Pfd.	1902 Rup.	1903 Pfd.
Europa . . .	1 290 868	66 556	2 158 642	106 927	1 738 468
Asien	210 140	13 350	177 252	9 965	197 321
Amerika . . .	140 000	106 000	—	—	678 178
Afrika . . .	—	—	—	—	—

	1904 Pfd.	1904 Rup.	1905 Pfd.	1905 Rup.	1906 Pfd.	1906 Rup.
Europa . . .	1 001 666	96 536	3 777 062	285 818	2 317 305	222 607 [1])
Asien	145 845	12 671	63 835	3 622	63 056	6 831
Amerika . . .	87 655	10 003	149 426	9 680	—	—
Afrika . . .	—	—	—	—	2 065	285

	1907 Pfd.	1907 Rup.	1908 Pfd.	1908 Rup.	1909 Pfd.	1909 Rup.
Europa . . .	2 055 415	190 197 [1])	2 361 964	172 398	4 318 057	278 905
Asien	48 125	4 708	34 787	2 418	42 035	3 024
Amerika . . .	179 900	15 060	552 160	39 972	186 620	12 669
Afrika . . .	—	—	—	—	—	—

	1910 Pfd.	1910 Rup.	1911 Rup.	1912 Rup.
Europa . . .	2 262 293	182 386	191 911	374 951
London . .	—	—	34 184	128 059
Hamburg .	—	—	147 113	237 688
Asien	42 665	3 367	1 112	1 824
Amerika . . .	—	—	—	—
Afrika . . .	—	—	—	—

Nach den einzelnen europäischen Häfen gingen folgende Mengen (Pfd. engl.):

	1898	1899	1900	1901	1902
Hamburg	456 890	2 980 110	1 478 226	1 212 668	1 873 874
London	74 900	370 335	83 160	33 700	46 200
Marseille	38 850	179 900	28 000	31 500	27 300
Rotterdam . . .	—	—	—	112 000	—
Amsterdam . . .	—	—	42 000	42 000	201 095

Die Einfuhr von Nelkenstielen in Hamburg betrug (in dz):

1897	1898	1899	1900	1901	1902
1500	3420	9330	7305	4160	—
1904	**1905**	**1906**	**1907**	**1908**	**1909**
3330	12 300	8500	12 000	7675	13 000

[1]) Nach Hamburg: 1906 213 618 Rup., 1907 175 648 Rup.

Laut Statistik der Hamburger Deputation für Handel und Schiffahrt betrug die Einfuhr von Nelkenstielen in Hamburg seewärts[1]):

1908	12064 dz im Werte von	396500 ℳ
1909	20552 „ „ „ „	545830 „
1910	10110 „ „ „ „	307440 „
1911	8391 „ „ „ „	361390 „
1912	19756 „ „ „ „	727610 „
1913	7336 „ „ „ „	409210 „

Die Regierung von Sansibar besitzt Pflanzungen, die eine Fläche von 17000 acres (1 acre = 40,4 ar) bedecken.

Die Pflanzungen auf Madagaskar umfassen 400000 Bäume, von denen 230000 sich auf der Insel St. Marie befinden. Sie bedecken eine Fläche von 2391 acres, von denen 415 von Europäern angelegt worden sind. Die Ausfuhr (fast nur nach Frankreich) betrug 1911 288237 lbs. im Werte von 10000 £[2]). Nach andern Angaben bezifferte sich die Ausfuhr 1911 auf 128 t, 1912 auf 207 t[3]).



Fig. 17. Nelkenmatten (Gonjes)

Nach A. Chevalier[4]) ist heutzutage der Nelkenbaum in Französisch-Kongo ziemlich verbreitet, obgleich von einer Nelkenkultur nicht die Rede sein kann. Bis vor 25 Jahren war der Baum dort noch völlig unbekannt. 1887 wurden die ersten Anpflanzungen gemacht, 1893 trugen die Bäume zum ersten Mal Blüten. Ein 10jähriger Baum vermag dort 5 bis 10 kg Nelken zu liefern.

[1]) Privatmitteilung.

[2]) Pharmaceutical Journ. 89 (1912), 571.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 75.

[4]) Compt. rend. 155 (1912), 1091.

Eigenschaften. Je nachdem die Nelken ganz oder zerkleinert destilliert werden, erhält man Öle von verschiedenen Eigenschaften. Ganze Nelken liefern Destillate mit hohem Eugenolgehalt und einem spez. Gewicht über 1,06, zerkleinerte solche mit niedrigerem Eugenolgehalt und einem spez. Gewicht unter 1,06. Nelkenöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose bis gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mit zunehmendem Alter dunkler wird. Der Geruch ist scharf gewürzhaft, der Geschmack anhaltend brennend. d_{15° 1,043 bis 1,068; α_D bis $-1°35'$; n_{D20° 1,530 bis 1,535; löslich (manchmal unter leichter Trübung) in 1 bis 2 Vol. 70 %igem Alkohol und mehr. In 60 %igem Alkohol (2,5 bis 3 Vol.) lösen sich nur die frisch destillierten, sogen. extrahellen Öle, häufig trübt sich dann aber die Lösung beim Verdünnen; nur ganz hochprozentige Öle geben klarbleibende Lösungen. Eugenolgehalt (mit 3 %iger heißer Natronlauge bestimmt; vgl. Bd. I, S. 611) 78 bis 95 %, ganz selten bis 98 %. Hierbei ist das im Öl enthaltene Aceteugenol mit als Eugenol bestimmt.

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Herkunft	Ölausbeute[1])	d_{15°	α_D	Eugenolgehalt
Amboina[2])	19 %	1,0465	$-1°24'$	79 %
Seychellen[3]) . . .	19,3 %	1,0470	$-1°30'$	85 %
„ [3]) . . .	19,8 %	1,0485	$-1°6'$	86 %
Ceylon	21 %	1,0456	$-2°30'$	87 %
„	21,3 %	1,0477	$-2°$	85 %
Mauritius[4]) . . .	18,1 %	1,0514	$-0°23'$	89,1 %
„ [5])	—	1,0614	$-0°24'$	93 %
„ [5])	—	1,0681	$-0°20'$	96 %
Amani[6])	16,6 %	1,0558	$-1°4'$	92 %

Zusammensetzung. Von den Bestandteilen des Nelkenöls lenkte zuerst das Eugenol, das im freien Zustand in einer Menge

[1]) Bei Destillation zerkleinerter Nelken.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 63.

[3]) *Ibidem* April **1912**, 93.

[4]) Bull. Imp. Inst. **8** (1910), 3. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 71.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 70.

[6]) *Ibidem* April **1912**, 92.

von 70 bis 85 % vorhanden ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. (Vgl. Geschichte Bd. I, S. 176.)

Eugenol ist der charakteristischste und wertvollste Bestandteil des Nelkenöls. Neben dem freien Eugenol sind nach E. Erdmann[1]) im Nelkenöl noch 2 bis 3 %, nach E. C. Spurge[2]) aber 7 bis 17 % Aceteugenol enthalten, die sich in dem von kalter, verdünnter Lauge nicht angegriffenen Teil des Öls finden. In diesem kann man das Aceteugenol durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit konzentrierter, wäßriger Kalilauge nachweisen und entfernen.

Das nach Beseitigung des Aceteugenols übrig bleibende Öl besteht in der Hauptsache, wie schon von A. H. Church[3]) erkannt war, aus einem Sesquiterpen, das von O. Wallach[4]) näher untersucht und Caryophyllen genannt worden ist. Eigenschaften und Verbindungen siehe Bd. I, S. 348[5]).

Das Caryophyllen findet sich im Nelkenöl in zwei Modifikationen; die niedriger siedenden Anteile der Sesquiterpenfraktion bestehen in der Hauptsache aus linksdrehendem β-Caryophyllen, das durch ein bei 164 bis 165° schmelzendes, blaues Nitrosit gekennzeichnet ist. Etwas höher siedet das inaktive α-Caryophyllen (Nitrosochlorid, Smp. 177°), dessen Menge im Nelkenöl hinter der des β-Caryophyllens zurücktritt.

In den höchst siedenden Anteilen scheint sich noch ein stark linksdrehender, noch nicht untersuchter Kohlenwasserstoff zu finden[6]).

Auf das Vorkommen kleiner Mengen von Salicylsäure hatte H. Scheuch[7]) hingewiesen. Die Richtigkeit dieser Angabe war

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 143.

[2]) Pharmaceutical Journ. **70** (1903), 701, 757.

[3]) Journ. chem. Soc. **28** (1875), 113; Chem. Zentralbl. **1875**, 215.

[4]) Liebigs Annalen **271** (1892), 287.

[5]) Über neuere, im I. Bande noch nicht berücksichtigte Literatur über Caryophyllen vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 172. — C. W. Haarmann, Berl. Berichte **43** (1910), 1505. — E. Deußen, Liebigs Annalen **374** (1910), 111; **388** (1912), 136. — F. W. Semmler u. E. W. Mayer, Berl. Berichte **43** (1910), 3451; **45** (1912), 1393.

[6]) C. Vielitz, Beiträge zur Kenntnis des Caryophyllens aus Nelkenblütenöl. Inaug.-Dissert., Leipzig 1912, 14.

[7]) Liebigs Annalen **125** (1863), 14.

aber von M. Wassermann[1]) angezweifelt worden. E. Erdmann[2]) wies die Salicylsäure im Nelkenöl bestimmt nach und glaubte, daß sie darin als Acetsalicylsäureester des Eugenols enthalten sei. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt, denn H. Masson[3]) hat festgestellt, daß die Salicylsäure als Methylester in dem Öl zugegen ist.

Eine Anzahl weiterer Nebenbestandteile sind von Schimmel & Co. im Nelkenöl aufgefunden worden. Von diesen ist das Methyl-n-amylketon (Oxydation zu Valeriansäure und Essigsäure; Semicarbazon, Smp. 122 bis 123°)[4]) der wichtigste; denn obwohl es im Nelkenöl nur in Bruchteilen eines Prozents vorhanden ist, so übt es doch einen bemerkbaren Einfluß auf dessen Geruch aus, indem es den Träger des eigentümlichen, fruchtätherartigen Nebengeruchs bildet.

In den niedrigst siedenden Anteilen finden sich außer diesem Keton Methylalkohol (Oxalsäureester, Smp. 54°)[5]) und Furfurol (Phenylhydrazon, Smp. 96°)[5]), dessen Gegenwart wohl zum Teil als Ursache für das Nachdunkeln des Öls anzusehen ist. Eine augenscheinlich aus einem Terpen bestehende Fraktion vom Sdp. 161 bis 165° wurde ohne Erfolg auf α-Pinen[6]) geprüft; sie enthält möglicherweise das damals noch unbekannte β-Pinen. Benzoesäure ist, ebenso wie die Salicylsäure, als Methylester[7])[6]) vorhanden. Ein dem Ester beigemengter, durch Fraktionieren nicht zu trennender Körper erwies sich bei der Untersuchung als Methylheptylketon (Semicarbazon, Smp. 118 bis 119°)[8]).

Als wahrscheinlicher Bestandteil ist Valeraldehyd[7]) anzusehen, denn als eine Bisulfitlösung, mit der der Vorlauf des Nelkenöls behandelt war, zersetzt wurde, entwickelte sich der charakteristische, zum Husten reizende Geruch dieses Aldehyds.

---

[1]) Liebigs Annalen **179** (1875), 369.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Compt. rend. **149** (1909), 795.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 50; April **1902**, 44.
[5]) *Ibidem* Oktober **1896**, 57.
[6]) *Ibidem* April **1903**, 51.
[7]) *Ibidem* April **1902**, 44.
[8]) *Ibidem* April **1903**, 52.

Eine Reihe neuer Bestandteile des Nelkenöls sind von H. Masson[1]) beschrieben worden. Er isolierte aus den Fraktionen vom Sdp. 50 bis 75° (15 mm) durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid ein Alkoholgemisch, worin er Methyl-n-amylcarbinol (Heptanol-2), $CH_3CH(OH)(CH_2)_4CH_3$ (Sdp. 157 bis 158°; $d_{0°}$ 0,8344) und Furfuralkohol (Sdp. 170 bis 171°; $d_{0°}$ 1,1615; Smp. des Phenylurethans 97,5°) nachwies. Das Methyl-n-amylcarbinol wurde noch näher charakterisiert durch die Oxydation zu Methyl-n-amylketon (Sdp. 151 bis 152°). In den Anteilen vom Sdp. 75 bis 100° (15 mm) fand Masson Methyl-n-heptylcarbinol (Nonanol-2), $CH_3CH(OH)(CH_2)_6CH_3$ (Sdp. 195 bis 196°; $d_{0°}$ 0,8399) und Benzylalkohol (Sdp. 206°; $d_{0°}$ 1,0627), die er durch die Oxydation zu Methyl-n-heptylketon und Benzoesäure kennzeichnete. Auch stellte er die Anwesenheit eines ungesättigten Alkohols (Methylfurfuralalkohol?) fest. Die Fraktionen vom Sdp. 65 bis 95° (15 mm) enthielten außer Methyl-n-heptylketon α-Methylfurfurol: Sdp. 184 bis 186° (gew. Druck), 75° (20 mm), $d_{0°}$ 1,1365. Es wurde gekennzeichnet durch das Semicarbazon (Smp. 210 bis 211°), das Phenylhydrazon (Smp. 147 bis 148°) und durch die Oxydation zur α-Methylbrenzschleimsäure (Smp. 107 bis 108°). In den Anteilen vom Sdp. 105 bis 120° (15 mm) kommt ein Dimethylfurfurol (Sdp. 206 bis 208°) vor, das bei der Oxydation eine bei 129 bis 130° schmelzende Brenzschleimsäure liefert; die Stellung der Methylgruppen konnte aber nicht ermittelt werden.

Ein weiterer Körper, der schon früher im Öl aufgefunden wurde, das Vanillin[2]), dürfte durch den oxydierenden Einfluß der Luft auf das Eugenol entstanden sein. Bemerkenswert ist, daß Vanillin bereits in den Nelken enthalten ist.

Prüfung. Der beste Wertmesser für die Güte des Nelkenöls ist die Bestimmung des Eugenolgehalts, über deren Ausführung bereits im I. Bd. auf S. 611, 612, 614 und 616 bis 619 das Erforderliche gesagt worden ist. Die einfachste Methode, deren Ergebnisse für die Praxis vollkommen genügen, ist die Bestimmung im Cassiakölbchen mit 3%iger Natronlauge, wobei man nicht

[1]) Compt. rend. **149** (1909), 630, 795.

[2]) A. Jorissen u. E. Hairs, Revue intern. scient. popul. falsific. denrées aliment. **4** (1890), 32; Chem. Zentralbl. **1890**, II. 828.

unterlassen darf, zur Verseifung des Aceteugenols das Kölbchen mit der Öl-Natronlaugemischung unter häufigem Umschütteln mindestens 10 Minuten lang auf dem Wasserbad zu erwärmen. Man erfährt auf diese Weise den Gehalt an Gesamteugenol, d. h. das freie und das als Acetverbindung in dem Öl enthaltene Eugenol.

Trotzdem es diese einfache Bestimmungsmethode gibt, durch die auch die meisten Verfälschungen leicht erkannt werden können, sind dennoch schwer verfälschte Öle im Handel beobachtet worden, z. B. mit 60 % Gurjunbalsamöl[1]), mit Campheröl[2]) und mit Ricinusöl[3]). Häufiger als direkte Verfälschungen des Nelkenöls ist die Substitution des billigeren und weniger angenehm riechenden Nelkenstielöls, dessen sichere Erkennung nur durch eine sehr geübte Nase gelingt. Vielleicht kann die Tatsache, daß nur das Nelkenöl, aber nicht das Nelkenstielöl Aceteugenol enthält, als Unterscheidungsmittel verwertet werden.

510. Nelkenstielöl.

Oleum Caryophyllorum e stipitibus. — Essence de Tiges de Girofle. — Oil of Clove Stems.

Herkunft und Gewinnung. Die Nelkenstiele, die Blütenstiele der Nelken, sind viel weniger aromatisch als diese, und geben bei der Destillation nur 5 bis 6 % Öl.

Nelkenstielöl wurde, wie im I. Bande auf S. 174 angegeben, schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts destilliert. Im Anfang der 20er Jahre des vorigen Jahrhunderts sind Nelkenstiele zum Zwecke der Verbilligung des Nelkenöls mit diesem gemeinsam destilliert worden[4]).

Eigenschaften. Nelkenstielöl ist in seinen Eigenschaften dem Nelkenöl sehr ähnlich. Sein Geruch ist jedoch weniger angenehm, weshalb das Öl in der feineren Parfümerie und der Pharmazie keine Verwendung findet.

Je nachdem die Stiele im ganzen oder im zerkleinerten Zustand destilliert werden, erhält man, genau so wie beim Nelkenöl,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 53.

[2]) *Ibidem* April 1910, 78.

[3]) *Ibidem* Oktober 1912, 86.

[4]) Martius, Buchners Repert. f. d. Pharm. 26, II (1827), 278.

schwerere oder leichtere Öle; $d_{15°}$ 1,040 bis 1,067; α_D bis $-1°30'$; $n_{D20°}$ 1,531 bis 1,538. Löslich in 1 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols und mehr; oft lösen sich die Öle schon in 2,5 bis 3 Vol. 60%igen Alkohols, bei weiterer Verdünnung tritt aber in vielen Fällen Opalescenz bis Trübung ein, besonders dann, wenn die Öle älter sind. Eugenolgehalt (mit 3%iger Natronlauge bestimmt) 85 bis 95%, ausnahmsweise darüber.

Ein Nelkenstielöl von den Seychellen hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,0685, α_D $-0°17'$, Eugenolgehalt fast 100%, löslich in 2 Vol. u. m. 60%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Die Menge des im Nelkenstielöl enthaltenen freien Eugenols ist in der Regel etwas höher als beim Nelkenöl. Der Umstand, daß Nelkenstielöle nach der Benzoylchloridmethode einen höheren Eugenolgehalt aufweisen als Nelkenöle von gleichem spezifischem Gewicht[1]), erklärt sich dadurch, daß das spezifisch schwere Aceteugenol des Nelkenöls im Nelkenstielöl fehlt[2]).

Im Nelkenstielöl sind Caryophyllen, und zwar sowohl α- wie β-Caryophyllen, Methylalkohol und Furfurol nachgewiesen worden[3]). Methylamylketon ist, dem Geruch nach zu urteilen, ebenfalls im Nelkenstielöl anwesend, jedenfalls aber in viel geringerer Menge als im Nelkenöl.

Einige Bestandteile, die im Nelkenöl zu fehlen scheinen, sind im Stielöl nachgewiesen worden, nämlich Naphthalin[4]) und ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, für den F. W. Semmler und E. W. Mayer[5]) folgende Eigenschaften ermittelten: Sdp. 138 bis 148° (8 mm), $d_{20°}$ 0,9681, α_D $-17°$, n_D 1,5010, Mol.-Refr. gef. 68,18, ber. für $C_{15}H_{26}O/\overline{}$ 68,07. Nach diesen Daten zu urteilen, liegt ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol mit einer Doppelbindung vor. Das Chlorid des Alkohols (Sdp. 147 bis 155° bei 12 mm; $d_{20°}$ 0,990) liefert bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften: Sdp. 123 bis 126° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9273, $\alpha_{D20°}$ $-23°$, $n_{D20°}$ 1,5024.

---

[1]) H. Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 1 (1891), 286.
[2]) E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 143.
[3]) Literatur über diese Verbindungen siehe unter Nelkenöl.
[4]) H. von Soden und W. Rojahn, Pharm. Ztg. 47 (1902), 779.
[5]) Berl. Berichte 45 (1912), 1392.

Aus den Rückständen von der Vakuumdestillation der von Eugenol befreiten sesquiterpenhaltigen Anteile des Nelkenstielöls isolierte E. Deußen[1]) in einer Menge von ca. 0,1 % einen in Alkohol unlöslichen, unscharf bei 146° schmelzenden, amorphen Körper, dem er die Formel $(C_{21}H_{30}O)_5$ zuerteilt.

511. Nelkenblätteröl.

Trockne Nelkenblätter geben bei der Destillation etwa 4,5 % Öl, das in seinen Eigenschaften dem Nelkenöl gleicht.

Ein von Sansibar stammendes Nelkenblätteröl wurde im Imperial Institute zu London untersucht[2]). Es hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,0652, löslich in 1,1 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols. 85,7 % des Öls bestanden aus Eugenol.

Für ein von den Seychellen stammendes Nelkenblätteröl werden folgende Konstanten angegeben[3]): $d_{15°}$ 1,0489, α_D — 1°35′, Eugenolgehalt 87 %, löslich in 1 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Im Laboratorium von Schimmel & Co.[4]) wurden sechs weitere, ebenfalls von den Seychellen stammende Nelkenblätteröle untersucht. $d_{15°}$ 1,0324 bis 1,0493; α_D — 1°40′ bis — 1°53′; $n_{D20°}$ 1,53329 (1 Bestimmung); Eugenolgehalt 78 bis 87 %; löslich in 1,5 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab meist Trübung.

Drei Nelkenblätteröle von Mauritius zeigten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,061 bis 1,067, α_D — 0°50′ bis — 1°, $n_{D20°}$ 1,5363 bis 1,5391; Eugenolgehalt 92 bis 93 %; klar löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr[4]).

512. Mutternelkenöl.

Auf S. 209 ist erwähnt, daß die kurz vor der Reife gesammelten Beerenfrüchte des Nelkenbaumes den Namen Mutternelken führen. Schimmel & Co. gewannen daraus bei einer Probedestillation 2,03 % Öl von brauner Farbe und ähnlichem, aber schwächerem Geruch wie Nelkenöl. Von Konstanten wurden

---

[1]) Berl. Berichte 42 (1909), 380, 680.

[2]) Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 438.

[3]) *Ibidem* 6 (1908), 111. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 66 u. Oktober 1908, 93.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 70.

ermittelt: $d_{15°}$ 1,0933, α_D —3°11′, $n_{D20°}$ 1,54332, Phenolgehalt (mit 3%iger Natronlauge bestimmt) 88%, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70%igen Alkohols. Bemerkenswert ist das im Vergleich zum Nelkenöl außergewöhnlich hohe spezifische Gewicht, denn es übertrifft noch das des Eugenols ($d_{15°}$ 1,071 bis 1,074). Noch mehr trat dies beim spezifischen Gewicht der abgeschiedenen Phenole hervor, das 1,1210 (15°) betrug. Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß die Phenole nur zu etwa 60% aus Eugenol, im übrigen aber aus einer festen Verbindung bestehen. Auf das ursprüngliche Öl umgerechnet, beträgt dessen Gehalt an dieser letzteren ca. 35% und an Eugenol ca. 53%.

Das feste Phenol hat einen schwachen, paraffinigen Geruch und ist in Wasser nahezu unlöslich, dagegen in den organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich, ebenso in Alkalilauge. Aus Alkohol kristallisiert es in schönen, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 44 bis 45,5°. Es siedet bei 754 mm zwischen 309 und 310° und bei 4 mm von 146 bis 149°. Die Drehung wurde zu 0° bestimmt, das spezifische Gewicht beträgt im überschmolzenen Zustand bei 15° 1,188. Mit Benzoylchlorid trat kräftige Reaktion ein, die erhaltene Benzoylverbindung schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 87 bis 88°.

513. Chekenblätteröl.

Die mehrfach zum medizinischen Gebrauch empfohlenen Chekenblätter, die Blätter der in Chile einheimischen *Eugenia Cheken* (Molina) Hook. et Arn. (*Myrtus Cheken* Spr., Familie der *Myrtaceae*) enthalten etwa 1% eines dem gewöhnlichen Myrtenöl sehr ähnlichen Öls[1]).

Es ist dünnflüssig, von gelbgrüner Farbe und hat einen angenehmen, an Eucalyptus und Salbei erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,8795; αj + 23,5°.

Die Hauptmenge des Öls, etwa 75%, siedet von 155 bis 157° (d 0,8635; αj + 31,28°), hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und gibt mit Salzsäure ein bei 120° schmelzendes Monochlorhydrat. Nach dem Erhitzen dieser Fraktion auf 260 bis 270° entstand Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125 bis 126°). Hieraus geht her-

[1]) Weiss, Arch. der Pharm. 226 (1888), 666.

vor, daß der von 155 bis 157° siedende Kohlenwasserstoff d-α-Pinen ist.

Die um 176° siedende Fraktion (15%) besteht aus Cineol, wie aus der Bildung des sich bei Bromzusatz in roten Kristallen aus der Petrolätherlösung abscheidenden Cineoldibromids $C_{10}H_{18}OBr_2$ dargetan wurde.

Etwa 10% des Öls gehen bei der Destillation von 220 bis 280° über. Die Zusammensetzung dieses Anteils ist noch nicht festgestellt.

514. Öl von Eugenia Jambolana.

Aus den „Jambul seeds" genannten Samen von *Eugenia Jambolana* Lam., einer in Ostindien vorkommenden Myrtacee, isolierten F. B. Power und T. Callan[1]) 0,05 % flüchtiges Öl von den Eigenschaften: $d_{20°}^{20°}$ 0,9258, α_D —5° 42′. Es hatte eine blaßgelbe Farbe und roch angenehm. Der Siedepunkt lag zwischen 145 und 155° (25 mm).

515. Öl von Eugenia apiculata.

Unter dem Namen „*Arrayan*" ist in Chile eine Droge bekannt, die sowohl gegen Diarrhöe als auch gegen Lungenleiden angewandt wird und sich unter den Einwohnern großer Beliebtheit erfreuen soll. Nach O. Tunmann[2]) sind es die jungen Blätter eines Bäumchens aus der Familie der Myrtaceen, *Eugenia apiculata* DC., ungefähr 15 mm lang und 10 mm breit. Sie enthalten außer einem glucosidartigen Gerbstoff auch ein ätherisches Öl, dem insbesondere die Heilwirkung zuerkannt wird. Schimmel & Co.[3]) verarbeiteten einen Posten derartiger Blätter und erhielten in einer Ausbeute von 1,27 % ein Öl von brauner Farbe, das im Geruch dem Myrtenöl ähnelte. Seine Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ 0,8920, α_D + 12° 40′, $n_{D20°}$ 1,47821, S. Z. 5,5, E. Z. 25,8, E. Z. nach Actlg. 65,3, löslich in 0,5 und mehr Volumen 90 %igen Alkohols, aus der verdünnten Lösung scheidet sich Paraffin ab; in 10 Volumen 80 %igen Alkohols ist das Öl nicht löslich.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **88** (1912), 414.

[2]) Pharm. Zentralh. **50** (1909), 887.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 135.

516. Öl von Eugenia occlusa.

Schimmel & Co.[1]) erhielten unter der Bezeichnung „Salamöl"[2]) ein Öl zugeschickt, das in einer Ausbeute von etwa 0,05 % aus den Blättern der zu den Myrtaceen gehörigen *Eugenia occlusa* Kurz (*Syzygium occlusum* Miq.) hergestellt worden war. Diese Pflanze wird von den Javanern gesammelt und als Gewürz geschätzt. Das tiefbraune Öl schied bereits bei ca. + 12° Kristalle (Paraffin?) aus und enthielt neben andern Aldehyden nicht unbedeutende Mengen von Citral. Das umkristallisierte Semicarbazon hatte den Schmelzpunkt 135°. Die Konstanten des Öls waren folgende: $d_{15°}$ 0,9567, α_D — 1° 40', $n_{D20°}$ 1,48614, löslich in 0,5 und mehr Volumen 90 %igen Alkohols.

517. Öl von Eugenia uniflora.

Die Samen der in Brasilien als *„Pitanga amarella"* bekannten eßbaren Frucht von *Eugenia uniflora* L. (*Stenocalyx Michelii* Berg, Familie der *Myrtaceae*) liefern nach Th. Peckolt[3]) 0,043 % eines gelben ätherischen Öls von aromatischem, pfefferähnlichem Geruch und Geschmack. Aus den Blättern sind 0,140 % Öl vom spez. Gewicht $d_{15°}$ 0,963 erhalten worden.

518. Öl von Backhousia citriodora.

Herkunft. *Backhousia citriodora* F. v. M. ist ein zur Familie der *Myrtaceae* gehöriger, australischer Baum, der ausschließlich zwischen Brisbane und Gympy (Queensland) vorkommt, der aber bald ausgerottet sein dürfte, weil dieser Küstenstrich immer mehr andern Zwecken dienstbar gemacht wird[4]). Da die Ölausbeute aus den Blättern nur klein (etwa 0,7 %) ist[5]), so werden sich die

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 124.

[2]) In F. S. A. de Clercqs Nieuw plantkundig woordenboek voor Nederlandsch-Indië, Amsterdam 1910, S. 233, findet sich für *Salam: Eugenia polyantha* Wight.

[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 130.

[4]) R. C. Cowley, Chemist and Druggist **81** (1912), 523, 965.

[5]) Die in der vorigen Auflage dieses Buches angegebene Ausbeute von 4 % muß demnach irrtümlich sein.

Hoffnungen, die eine zeitlang an dieses Öl als Ausgangsmaterial für die Citralgewinnung geknüpft worden sind, nicht erfüllen[1]).

Eigenschaften. Stark nach Citral riechendes Öl von gelblicher Farbe. $d_{15°}$ 0,895 bis 0,900; optisch inaktiv; $n_{D20°}$ 1,486 bis 1,488 (3 Bestimmungen); löslich in 1/2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols; Citralgehalt etwa 95 %.

Zusammensetzung. Das Öl ist eins der ersten gewesen, in denen Citral nachgewiesen worden ist[2]). Außer diesem Aldehyd sind kleine Mengen von Körpern vorhanden, die dem Öl einen charakteristischen Nebengeruch geben[3]).

Die Eucalyptusöle.

Herkunft. Die durch ihren Artenreichtum ausgezeichneten, in Australien einheimischen Eucalypten (Familie der *Myrtaceae*) gehören zu den charakteristischsten Vertretern der dortigen Flora. Die Anspruchslosigkeit und der schnelle Wuchs sind die Veranlassung der erfolgreichen Anpflanzung der Eucalypten auch in andern Weltteilen gewesen. Besonders in sumpfigen, von Malaria heimgesuchten Gegenden leistet der Eucalyptusbaum durch rasches Austrocknen des Untergrundes große Dienste (vgl. S. 261), weshalb er auch den Namen Fieberheilbaum führt. Wie E. de Wildeman[4]) berichtet, tauchten in Europa die ersten Exemplare im botanischen Garten von Neapel am Anfang des 19. Jahrhunderts auf, die Bedeutung des Eucalyptus als Waldbaum wurde in Italien aber erst gegen das Ende der 60er Jahre des verflossenen Jahrhunderts erkannt. In Frankreich wurden die Eucalypten 1854 eingeführt und die Kultur allmählich von den Mittelmeerstrichen in die Grenzgebiete übertragen. Zur selben Zeit brachten die Franzosen den Baum, besonders *E. Globulus*,

[1]) Chemist and Druggist of Australasia 27 (1912), 271; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 121.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 20 und Oktober 1888, 17; vgl. auch *ibidem* April 1905, 83.

[3]) J. C. Umney u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist 68 (1906), 738.

[4]) Notices sur des plantes utiles ou intéressantes de la flore du Congo, Brüssel 1903. I. 175—221.

nach ihren nordafrikanischen Besitzungen, wo jetzt sehr große Anpflanzungen bestehen. Seit 1870 wird auch der Anbau von *E. rostrata* Schlecht. sehr intensiv betrieben, die andern Arten dagegen bilden mehr einen Bestandteil privater Gartenanpflanzungen und sind für die Kultur im Großen nur von beschränkter Bedeutung. In Ostindien begann man mit dem Anbau 1863, und die größten Erfolge hat man dort in den Nilgiris zu verzeichnen. Augenblicklich bilden Australien, Indien, Algerien und einige Mittelmeerländer die Hauptproduzenten; Nordamerika, wohin der Eucalyptus gleich nach der Einführung in Frankreich gelangte, läßt ebenfalls große Hoffnungen zu. Schließlich kommen noch die englischen Kolonien Südafrikas in Betracht, aber auch die englischen und deutschen Kolonien des tropischen Afrikas und der Kongostaat betreiben den Eucalyptusanbau mit Erfolg. In Niederkongo und Katanga hat man sich für *E. Globulus* entschieden, in Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika werden Versuche mit vier Eucalyptusarten unternommen: *E. loxophleba* Benth., *E. reduncа* Schau., *E. salmonophloia* F. v. M. und *E. salubris* F. v. M.

Abgesehen von den Palmen, sind die Eucalypten wohl die nützlichsten Bäume der Erde; sie dienen als Schattenbäume, als Schutz für Pflanzungen gegen Wind, sie liefern Gummi, Harz, Honig, dienen als Nutzholz, Brennholz und zur Ölgewinnung. Infolge ihres schnellen Wachstums kann man in verhältnismäßig kurzer Zeit alle diese Nutzeffekte aus ihnen ziehen. In letzter Zeit ist sogar in einigen Arten, selbst in den Blättern, Kautschuk nachgewiesen.

Fast alle Eucalyptusarten führen in ihren Blättern ätherisches Öl, gewisse Arten sogar in ziemlich bedeutender Menge. Obgleich in den Eucalyptusölen sehr zahlreiche chemische Stoffe vorkommen, herrscht doch in ihrer Verteilung auf die einzelnen Arten eine gewisse Regelmäßigkeit, ja auf die Hauptbestandteile der Öle kann man sogar nach R. T. Baker und H. G. Smith[1]) aus der Nervatur der Blätter Schlüsse ziehen. Sie unterscheiden hiernach hauptsächlich drei Gruppen. Das Öl der ersten Gruppe,

[1]) A research on the eucalypts especially in regard to their essential oils. Sydney 1902. Das ausführliche Werk ist der Bearbeitung der hier beschriebenen Eucalyptusöle zu Grunde gelegt. Die Anordnung der einzelnen Öle ist nach der von B. u. S. vorgeschlagenen Einteilung, die aber in vieler Hinsicht mangelhaft ist, erfolgt. Das sich im folgenden häufig wiederholende Zitat: „Research, p. . . . .“ bezieht sich auf diese ausführliche, mit vielen Abbildungen versehene Monographie.

deren Blätter eine dicke Mittelrippe und fast im Blattrand endigende Randadern haben, enthält hauptsächlich Pinen, aber kein Eucalyptol und Phellandren. Bei der zweiten, eucalyptolhaltigen Gruppe ist die Mittelrippe des Blattes weniger kräftig, auch treten die Randadern etwas vom Blattrand zurück. Die Äderung der Blätter der dritten Gruppe, deren Öl Phellandren enthält, ist ganz anders; die Mittelrippe ist sehr dünn, und es fehlt jede federartig erscheinende Verzweigung.

Diese Theorie wird indes nicht von allen Fachleuten angenommen. So vertritt J. H. Maiden[1]) die Ansicht, daß das ätherische Öl, ebenso wie Manna und Kino, kein wesentlicher, sondern ein accessorischer und adaptierter Charakter ist, und daß es demgemäß nicht allein, sondern nur als Hilfsmittel bei der Diagnose verwandt werden dürfe; die botanische Klassifizierung zum Zweck der Nomenklatur der Genera, Species und Varietäten sei vielmehr auf morphologische Kennzeichen zu gründen. Nach diesen Grundsätzen ist auch das groß angelegte, mit vielen Tafeln ausgestattete, rein botanische Werk: „A critical revision of the genus eucalyptus by J. H. Maiden, Sydney", bearbeitet[2]).

Gewinnung. Die australische Eucalyptusöl-Industrie breitete sich von Victoria, wo sie von Bosisto begründet worden war (Vgl. Bd. I, S. 178), zuerst nach Südaustralien, dann nach Tasmanien und nach Queensland aus. Die hauptsächlichsten Produktionsorte sind in Victoria Melbourne und Umgegend, die Ufer des Lake Hindmarsh und Bendigo; in Südaustralien Adelaide, Punelroo am Murray und die Känguru-Insel; in Queensland Brisbane, Gladstone, Rockhampton, Inghamstown und Wallaroo; auf Tasmanien Hobart und Spring Bay.

In Australien werden die zur Destillation verwendeten Blätter der einzelnen Arten nicht immer mit der notwendigen Sorgfalt getrennt gehalten, sodaß die Herkunftsbezeichnungen manchmal unzuverlässig sind.

Die Destillation wird im allgemeinen in ziemlich primitiver Weise ausgeführt. Vielfach werden viereckige, eiserne Behälter von 400 Gallonen (etwa 1500 l) Inhalt durch einen aufschraub-

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 36 (1902), 315; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 29.

[2]) Bisher sind davon etwa 2 Bände erschienen.

baren Deckel zu einer leicht transportablen Blase hergerichtet; ungefähr 22 cm vom Boden entfernt wird ein Siebboden angebracht, auf den das Destillationsmaterial zu liegen kommt, das durch das eingefüllte Wasser nicht berührt werden darf. Ein solcher Apparat wird durch freies Feuer geheizt; die abziehenden Dämpfe werden durch ein 5 cm weites Rohr in einen Kühler geleitet. Zuweilen findet man aber auch größere Blasen von 800 bis 2000 Gallonen, ja es gibt sogar noch größere, die bis 5000 Gallonen Inhalt haben. Diese sind aus Holz gefertigt und werden natürlich mit Dampf geheizt, der in einem besonderen Dampfkessel erzeugt wird. Das erhaltene Rohöl ist so, wie es aus der Blase kommt, nicht ohne weiteres zu gebrauchen, es muß zur Reinigung mit Natronlauge behandelt und rektifiziert werden, wobei die zum Husten reizenden (Aldehyde) und verseifbaren Körper entfernt werden. Die Zerstörung der leicht flüchtigen Aldehyde gelingt jedoch auf diese Weise nur unvollständig. Das erhaltene Rektifikat ist das gewöhnliche Eucalyptusöl des Handels. Zehn Prozent des ursprünglichen Öls bleiben bei dieser Bearbeitung in der Blase zurück und bilden mit der Natronlauge eine Art Seife von tief dunkelbrauner Farbe und sirupartiger Konsistenz. Dieser Destillationsrückstand wird als „Eucalyptus tar" oder „Resin oil" als billiges Desinfektionsmittel oder zum Parfümieren von gewöhnlichen Seifen verwendet, häufig aber auch weggeworfen.

Die aus den Blättern der einzelnen Eucalyptusarten erzielten Ausbeuten sind sehr verschieden. Die beifolgende Tabelle, die den Veröffentlichungen von Baker und Smith entnommen ist, gibt darüber Auskunft.

Die Produktion der andern Länder an Eucalyptusöl tritt gegenüber Australien sehr zurück. Am Ende des vorigen Jahrhunderts wurden in Algerien[1]) ziemlich bedeutende Mengen Globulusöl erzeugt, jetzt scheint man aber dort mit der Destillation ganz aufgehört zu haben. Auch das Öl, das eine zeitlang von Portugal[2]) aus auf den Markt kam, ist wieder davon verschwunden. Kleinere Destillationen, die nur für den Verbrauch im eigenen Lande arbeiten, gibt es in Südfrankreich (siehe die Abbildung auf S. 233), Italien[3]), in Indien am

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 24; Oktober 1901, 22; April 1902, 28.

[2]) *Ibidem* Oktober 1897, 24; April 1904, 45; Oktober 1904, 27.

[3]) Chem. Ztg. 30 (1906), 1083.

Nilgiri-Gebirge[1]), in Transvaal[2]) und in Mexico[3]). In allen diesen Ländern liefert *Eucalyptus Globulus* das Destillationsmaterial. In Kalifornien, wo eine Anzahl Eucalypten kultiviert werden[4]), gewinnt man, wenn die Globulusbäume ihres Holzes wegen gefällt werden, das Öl aus den Blättern[5]) in einer Ausbeute von 0,3 bis 0,8 %; es findet dort meist Verwendung zu medizinischen Zwecken.

Tabelle der aus den Blättern der verschiedenen *Eucalyptus*-Arten erhaltenen Ölausbeuten[6]), beginnend mit der niedrigsten und steigend bis zur höchsten.

	Ausbeute in %
E. obtusifolia und *Thozetiana*	äußerst gering
„ *rubida*	0,0084
„ *gomphocephala*	0,031
„ *aggregata*	0,04
„ *nigra*	0,041
„ *siderophloia*	0,056
„ *corymbosa*	0,06
„ *Planchoniana*	0,06
„ *acmenioides*	0,089
„ *capitellata*	0,1
„ *albens*	0,101
„ *paniculata*	0,104
„ *melanophloia*	0,105
„ *botryoides*	0,106
„ *Macarthuri*	0,112
„ *fastigata*	0,115
„ *intermedia*	0,125
„ *carnea*	0,155
„ *umbra*	0,155
„ *crebra*	0,159
„ *robusta*	0,161
„ *tessellaris*	0,162
„ *Dawsoni*	0,172
„ *pilularis*	bis 0,176
E. angophoroides	0,185
„ *acaciaeformis*	0,197
„ *trachyphloia*	0,2
„ *acervula*	0,212
„ *maculata*	0,228
„ *propinqua*	0,235
„ *marginata*	bis 0,24
„ *paludosa*	0,243
„ *calophylla*	0,248
„ *patentinervis*	0,254
„ *saligna* var. *pallidivalvis*	bis 0,255
„ *affinis*	0,259
„ *ovalifolia*	0,27
„ *haemastoma*	0,278
„ *Luehmanniana*	0,289
„ *stellulata*	0,293
„ *Fletcheri*	0,294
„ *Rudderi*	0,309
„ *macrorhyncha*	bis 0,31
„ *Baeuerleni*	0,328
„ *punctata* var. *didyma*	bis 0,37
„ *hemilampra*	0,375
„ *Gunnii*	0,387
„ *Stuartiana*	0,394
„ *rostrata*	bis 0,4

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 18; April **1907**, 42.

[2]) *Ibidem* April **1909**, 46; Oktober **1909**, 52.

[3]) *Ibidem* Oktober **1910**, 47.

[4]) N. D. Ingham, Bulletin Nr. 196 der landwirtsch. Versuchsstation in Berkeley; Journ. d'Agriculture tropicale **10** (1910), 91.

[5]) F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 220.

[6]) In allen Fällen, in denen in der Literatur verschiedene Ausbeuten angegeben sind, ist in dieser Aufstellung nur der höchste Wert berücksichtigt worden.

	Ausbeute in %
E. sideroxylon var. *pallens*	0,4035
„ *resinifera*	0,414
„ *Woollsiana*	0,4435
„ *coriacea*	0,452
„ *eximia*	0,462
„ *microtheca*	0,478
„ *Rodwayi*	0,482
„ *tereticornis*	0,482
„ *Sieberiana*	0,494
„ *stricta*	0,494
„ *nova-anglica*	0,5013
„ *microcorys*	0,51
„ *bicolor*	0,52
„ *longifolia*	0,535
„ *lactea*	bis 0,573
„ *hemiphloia*	0,575
„ *ovalifolia* var. *lanceolata*	0,579
„ *citriodora*	0,586
„ *conica*	0,587
„ *coccifera*	0,609
„ *Behriana*	0,614
„ *intertexta*	bis 0,64
„ *squamosa*	0,644
„ *apiculata*	0,65
„ *laevopinea*	0,66
„ *taeniola*	0,66
„ *quadrangulata*	0,68
„ *viminalis* var. *a*	0,7005
„ *Rossii*	0,719
„ *viminalis*	bis 0,74
„ *sideroxylon*	0,743
„ *Bridgesiana*	bis 0,75
„ *obliqua*	bis 0,77
„ *piperita*	0,78
„ *tereticornis* var. *linearis*	0,783
„ *virgata*	0,79
„ *eugenioides*	bis 0,795
„ *vernicosa*	0,807
„ *regnans*	bis 0,82
„ *diversicolor*	0,825
„ *polyanthema*	0,825
„ *Cambagei*	bis 0,835
„ *pendula*	0,843
„ *dextropinea*	bis 0,850
„ *campanulata*	0,851
„ *populifolia*	bis 0,856

	Ausbeute in %
E. dealbata	0,857
„ *melliodora*	0,866
„ *unialata*	0,897
„ *Baileyana*	0,9
„ *gracilis*	0,901
„ *Globulus* (frisch)	0,918
„ *occidentalis*	0,954
„ *goniocalyx*	0,959
„ *Bosistoana*	0,968
„ *Wilkinsoniana*	0,975
„ *fraxinoides*	0,985
„ *dumosa*	ca. 1
„ *Perriniana*	„ 1
„ *phlebophylla*	ca. 1
„ *Maideni*	1,007
„ *viridis*	1,06
„ *maculosa*	1,061
„ *oleosa*	1,064
„ *Stuartiana* var. *cordata*	1,13
„ *urnigera*	1,13
„ *oreades*	1,16
„ *punctata*	bis 1,19
„ *rostrata* var. *borealis*	bis 1,191
„ *dextropinea*	bis 1,2
„ *redunca*	1,205
„ *Andrewsi*	1,27
„ *Muelleri*	1,28
„ *cinerea*	bis 1,3
„ *camphora*	bis 1,34
„ *polybractea*	1,35
„ *Risdoni*	1,35
„ *salubris*	1,391
„ *odorata*	1,4
„ *salmonophloia*	1,44
„ *vitrea*	1,48
„ *Morrisii*	bis 1,69
„ *Smithii*	bis 1,78
„ *linearis*	bis 1,8
„ *radiata*	bis 1,88
„ *delegatensis*	bis 1,94
„ *pulverulenta*	2,22
„ *cordata*	2,32
„ *dives*	bis 2,89
„ *Globulus* (trocken)	bis 3
„ *Staigeriana*	bis 3,36
„ *amygdalina*	4,215

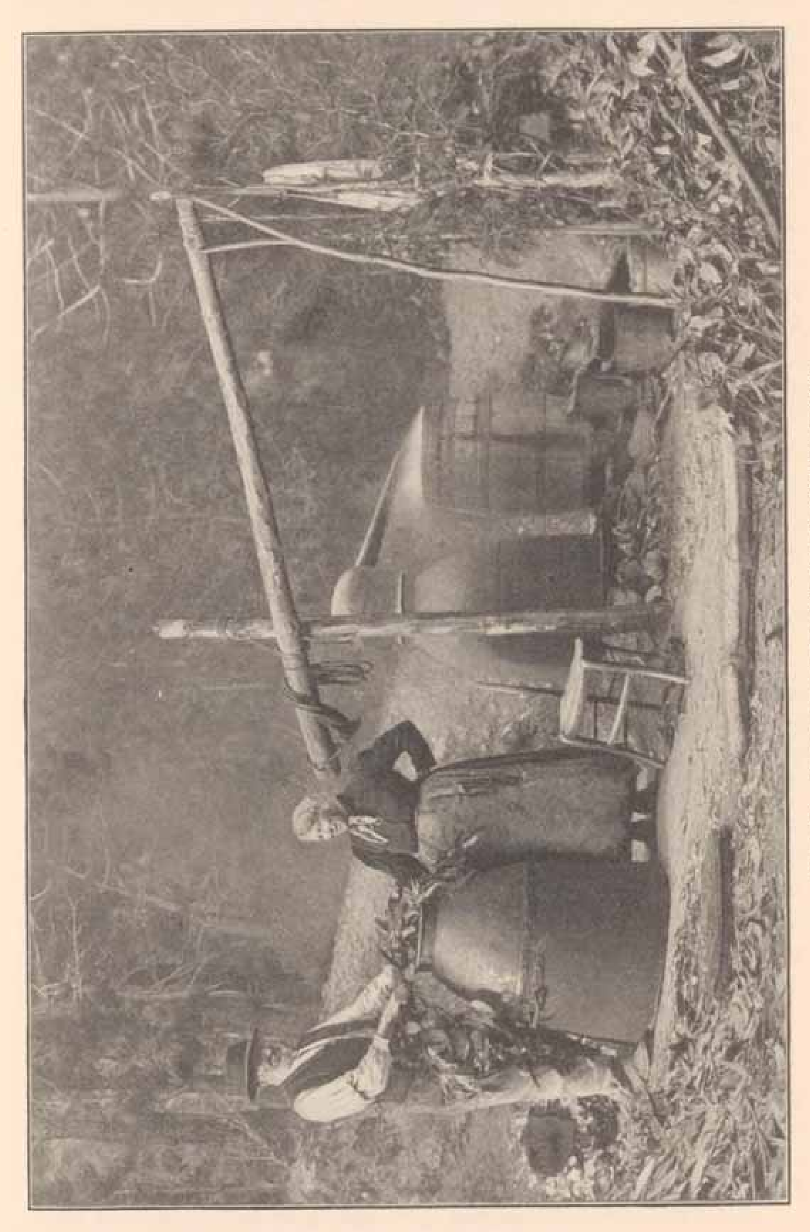


Fig. 18. Eucalyptusöldestillation in Südfrankreich.

Verfälschung. Da sich in den australischen Produktionsgebieten, wie schon erwähnt, selten einzelne Arten rein, d. h. unvermischt mit andern finden, so sind die Handelsöle so gut wie nie die Destillate einer Species. Häufig wird es dann noch vorkommen, daß einzelne Ölsorten entweder zur Erzielung eines bestimmten Eucalyptolgehalts oder zur Verbilligung miteinander verschnitten werden. Da bei den cineolhaltigen Ölen allgemein der Cineolgehalt als Wertmesser für das Öl gilt, so ist eine quantitative Bestimmung des Cineols bei der Begutachtung unerläßlich. Die hierbei gebräuchlichen Verfahren sind im I. Bande S. 621 beschrieben.

Eigentliche Verfälschungen sind wegen des niedrigen Preises des Eucalyptusöls selten beobachtet worden. C. T. Bennett[1]) hat in einem Öl, das bei einem hohen spezifischen Gewicht einen relativ niedrigen Cineolgehalt aufwies, Ricinusöl nachgewiesen. Es blieb bei der Vakuumdestillation im Rückstand und konnte dort durch seine hohe V. Z. und sein Verhalten gegen Petroläther erkannt werden.

Verwendung. Eucalyptusöl hat anfangs wohl eine ausschließlich medizinische Verwendung gefunden; es wurde, und wird auch heute noch, besonders in Hausmitteln, zu Einreibungen, zum Inhalieren, als Wurmmittel und zu ähnlichen Zwecken gebraucht. Die hierzu benötigten Mengen sind recht bedeutend, besonders in Australien, wo eine Flasche Eucalyptusöl in jedem Haushalt anzutreffen ist. In Europa werden zum pharmazeutischen Gebrauch die cineolreichen Öle, besonders Globulusöl, gegenüber den phellandrenhaltigen bevorzugt. Darüber, ob dem Cineol oder dem Phellandren oder andern Bestandteilen die pharmakologisch wirksamen Eigenschaften zukommen, herrschen noch Meinungsverschiedenheiten[2]). Eine Arbeit von C. Hall[3]) über den therapeutischen Wert der Eucalyptusöle, mit be-

[1]) Chemist and Druggist **66** (1905), 33.

[2]) *Ibidem* **76** (1910), 271, 669. — Evans Sons Lescher and Webb Ltd., Analytical Notes **1910**. — Chemist and Druggist of Australasia **27** (1912), 396. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 48; April **1911**, 67; April **1914**, 57. Die beiden letzten Literaturstellen beziehen sich auch auf die Verwendung des Eucalyptusöls bei Scharlach und Masern.

[3]) On Eucalyptus oils especially in relation to their bactericidal power. Parramatta, N. S. W. 1904; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 33.

sondrer Berücksichtigung ihrer antiseptischen Eigenschaften, aus dem pathologischen Institut der Universität Sydney, sei hier erwähnt.

Einen großen Teil des Eucalyptusöls verschlingt die Darstellung des Eucalyptols, aber noch größere Quantitäten werden neuerdings in den australischen Minen zum Trennen des Blei- und Zinksulfids von dem beigemengten Gestein konsumiert; da sich hierzu die phellandrenhaltigen Öle am besten eignen, so ist diese Verwendungsart bei dem Hauptvertreter dieser Gruppe, dem Öl von *Eucalyptus amygdalina* (siehe S. 297) beschrieben worden. Nicht zu unterschätzen sind schließlich die Mengen, besonders der billigen, phellandrenhaltigen Öle, die zum Parfümieren von gewöhnlichen Haushaltungsseifen verbraucht werden.

Im folgenden werden die einzelnen Öle in der von Baker und Smith vorgeschlagenen und auch in ihrem mehrfach erwähnten Werk durchgeführten Einteilung aufgeführt. Dabei sind die Öle in folgende Gruppen[1]) eingereiht:

I. Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Pinen bestehen und kein oder wenig Cineol enthalten.

II. Öle, die hauptsächlich aus Pinen und Cineol bestehen, deren Cineolgehalt aber nicht mehr als 40 % beträgt. Phellandren ist abwesend.

IIIa. Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Cineol und Pinen bestehen und deren Cineolgehalt mehr als 40 % beträgt.

IIIb. Öle, die mehr als 40 % Cineol enthalten, in denen weniger Pinen vorkommt, die aber Aromadendral enthalten.

IIIc. Öle mit mehr als 40 % Cineol, die Phellandren enthalten.

IV. Öle mit nicht mehr als 30 % Cineol, die bei Abwesenheit von Phellandren hauptsächlich aus Cineol, Pinen und Aromadendral bestehen.

---

[1]) Die Einreihung der Öle in die einzelnen Abteilungen ist häufig nicht einwandfrei durchführbar. Man wird ab und zu Öle finden, die, streng genommen, einer andern Gruppe zugewiesen werden müßten.

V. Öle, die aus Pinen, Cineol und Phellandren bestehen und in denen nicht mehr als 30 % Cineol enthalten sind.

VIa. Öle, die hauptsächlich aus Phellandren, Cineol (bis zu 30 %) und Piperiton bestehen.

VIb Öle, die hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehen und in denen sehr wenig oder gar kein Cineol vorkommt.

VII. Diese Gruppe umfaßt alle Öle, die sich nicht in den übrigen Gruppen unterbringen lassen.

Gruppe I.

Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Pinen bestehen und kein oder wenig Cineol enthalten.

519. Öl von Eucalyptus tessellaris.

Eucalyptus tessellaris F. v. M. (*E. Hookeri* F. v. M.) kommt an der Nordküste und im nördlichen Binnenlande von Neusüdwales, ferner in Queensland, Südaustralien und im nördlichen Teil Australiens vor. Er wird „Moreton bay ash" oder „Carbene" genannt. Die Blätter enthalten 0,162 % Öl[1]). $d_{15°}$ 0,8757; $d_{16°}$ 0,8962[2]); $[\alpha]_D + 9{,}82°$; $n_{D16°}$ 1,4881[2]); S. Z. 0,8; E. Z. 5,4; mit Trübung löslich in 10 Vol. 80 %igen[3]) Alkohols. Das deutlich nach Cymol riechende Destillat enthält Pinen[4]), eine geringe Menge Cineol und Aromadendren[5]). Phellandren wurde nicht gefunden.

---

[1]) Research, p. 22. — Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[2]) Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 39 (1905), 46; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 26. In dieser Arbeit sind die Löslichkeit und das Brechungsvermögen einer Reihe Eucalyptusöle beschrieben und ist versucht worden, die Öle nach diesen Eigenschaften zu klassifizieren.

[3]) Sämtliche Löslichkeitsangaben von Baker u. Smith beziehen sich auf Gewichtsprozente.

[4]) Über die Pinene der Eucalyptusöle siehe Research, p. 238.

[5]) Siehe S. 293.

520. Öl von Eucalyptus trachyphloia.

Eucalyptus trachyphloia F. v. M.[1]), eine der „Bloodwood" genannten Arten, wächst an einigen Stellen in Neusüdwales und in Queensland. Seine Blätter enthalten ca. 0,2 % Öl, dessen Geruch gleichzeitig an Terpentin- und Zimtöl erinnert. $d_{15°}$ 0,8929; $[\alpha]_D + 10,9°$; $n_{D16°}$ 1,4901[2]); S. Z. 1,08; E. Z. 2,05; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Hauptbestandteile des Öls sind Pinen und Aromadendren. Außerdem wurden Aromadendral und eine Spur Cineol, nicht aber Phellandren aufgefunden.

521. Öl von Eucalyptus corymbosa.

Der gleichfalls „Bloodwood" genannte *Eucalyptus corymbosa* Sm. ist ein leicht erkennbarer, hoch aufwachsender Baum, der sich in den Küstengebieten von Neusüdwales, sowie in Victoria, Queensland und Nordaustralien findet[3]). Die Blätter liefern nur 0,06 % hellgelbes Öl: $d_{15°}$ 0,883, d 0,881[4]), $d_{16°}$ 0,8867[2]), $[\alpha]_D - 9,5°$, $n_{D16°}$ 1,4895[2]), S. Z. 1,8, E. Z. 2, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es besteht zum größten Teil aus Pinen, enthält nur wenig Cineol, kein Phellandren[3]) und etwas Aromadendral[2]). Nach den Angaben von Wittstein und Müller riecht das Öl schwach nach Citronen und Rosen (?) und hat einen bitteren, etwas campherartigen Geschmack[4]). Es ist nach Schimmel & Co.[5]) stark cineolhaltig.

522. Öl von Eucalyptus intermedia.

„Bloodwood" oder „Bastard bloodwood" wird *Eucalyptus intermedia* R. T. Baker, eine an einzelnen Stellen in Neusüdwales vorkommende Art, genannt. Das Öl (Ausbeute 0,125 %) ist eine bernsteingelbe, schwach riechende Flüssigkeit von der Dichte

---

[1]) Research, p. 23, 246.

[2]) Smith, *loc. cit.* 46.

[3]) Research, p. 25. — Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[4]) J. H. Maiden, The useful native plants of Australia. London und Sydney, 1889, p. 266.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

0,8829 bis 0,8881 bei 15°; $[\alpha]_D + 11,2$ bis $+ 13,7°$; $n_{D16°}$ 1,4878[1]); S. Z. 1,1; E. Z. 1,4 bis 3,8. Es besteht hauptsächlich aus Pinen, enthält eine Spur Cineol, vielleicht Aromadendral[1]), aber kein Phellandren[2]).

523. Öl von Eucalyptus eximia.

Im Küstengebirge von Neusüdwales kommt der „White" oder „Yellow bloodwood" genannte *Eucalyptus eximia* Schauer vor. Seine Blätter liefern 0,462 %, im Rohzustand hell orangebraunes, nach Terpentin riechendes Öl ($d_{15°}$ 0,8998; $[\alpha]_D + 32,01°$; $n_{D16°}$ 1,4889[1]); S. Z. 1,1; E. Z. 3,4), das keine klare Lösung mit 10 Vol. 80 %igen Alkohols gibt und fast nur aus Pinen und Aromadendren besteht. Weder Cineol noch Phellandren sind darin enthalten[3]).

524. Öl von Eucalyptus botryoides.

Eucalyptus botryoides Sm. (*E. platypoda* Cav.) findet sich in den Küstengebieten von Victoria bis Queensland, wo er „Bastard mahogany" oder „Bangalay" genannt wird. Das Öl (Ausbeute 0,106 %) riecht nach den Angaben von Baker und Smith[4]) nicht angenehm. Es ist eine leicht bewegliche, im Rohzustand rötlichbraune Flüssigkeit, die als Hauptbestandteil d-α-Pinen, außerdem Aromadendren und Spuren Cineol, nicht aber Phellandren enthält. Das Pinen wurde durch sein Nitrosochlorid gekennzeichnet. Die Konstanten des Öls (an 2 Mustern bestimmt) sind: $d_{15°}$ 0,8778 und 0,8774, $n_{D16°}$ 1,4787[5]), S. Z. 7,3 und 4,1, E. Z. 14,1 und 11,1, löslich in 7 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols. 87 % des Öls siedeten zwischen 161 und 190°; $[\alpha]_D + 27,2°$.

525. Öl von Eucalyptus robusta.

Die Blätter von *Eucalyptus robusta* Sm. (*E. rostrata* Cav.) („Swamp mahogany"), einer die Küste von Victoria bis Queensland bewohnenden Art, liefern 0,161 % Öl. Das Rohprodukt ist rot

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 46.

[2]) Baker und Smith, Research, p. 27.

[3]) *Ibidem*, p. 28, 246.

[4]) *Ibidem*, p. 29.

[5]) Smith, *loc. cit.* 45.

gefärbt und riecht terpentinähnlich: d_{15° 0,8777, $[\alpha]_D + 4,56^\circ$, n_{D16° 1,4801[1]), S. Z. 2,7, E. Z. 6,4, löslich in 8 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl besteht zum größten Teil aus Pinen, ferner aus Aromadendren[1]), sowie Spuren Cineol und Phellandren[2]).

526. Öl von Eucalyptus saligna var. pallidivalvis.

„Flooded gum" nennt man *Eucalyptus saligna* Sm. var. *pallidivalvis* Baker et Smith, einen an verschiedenen Stellen in Neusüdwales vorkommenden Baum. Das in einer Ausbeute von 0,121 bis 0,255 % destillierte, dunkelrote Öl[3]) zeigt die Konstanten: d_{15° 0,8860 bis 0,8937, $[\alpha]_D + 37,14$ bis $+ 39,59^\circ$, S. Z. 9,9, E. Z. 19, E. Z. nach Actlg. 56,04, löslich in 7 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols. Der wichtigste Bestandteil ist d-α-Pinen (durch das Nitrosochlorid charakterisiert), außerdem kommen in dem Öl Eudesmiasäureamylester, wenig Cineol, sowie ein freier Alkohol und ein Valeriansäureester vor; Phellandren ist nicht zugegen[4]).

527. Öl von Eucalyptus nova-anglica.

Eucalyptus nova-anglica Deane et Maiden, ein in Neusüdwales, besonders im New-England-Distrikt weit verbreiteter Baum, heißt dort „Black peppermint" oder „Broad suckered peppermint", obgleich das Öl keinen nach Pfefferminze riechenden Bestandteil enthält[5]). Die Ausbeute beträgt 0,5 %; das Öl hat eine dunkle Farbe und riecht deutlich nach Terpentin: d_{15° 0,907, $[\alpha]_D + 16^\circ$, n_{D16° 1,4900[6]), S. Z. 3,3, E. Z. 1,8, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. In einer späteren Arbeit[7]) werden folgende Konstanten angegeben: d_{15° 0,9221 bis 0,9301, $\alpha_D + 0,9$ bis $+ 5,8^\circ$, n_{D15° 1,4892 bis n_{D20° 1,4932, V. Z. 5,7 bis 6,9. Der

1) Smith, *loc. cit.* 47.

2) Research, p. 31.

3) Die rote Farbe der meisten rohen Eucalyptusöle wird durch das Eisen der Destillationsblasen verursacht, das durch die in den Ölen anwesende freie Säure gelöst wird.

4) Research, p. 32, 249, 251.

5) *Ibidem*, p. 34, 246.

6) Smith, *loc. cit.* 46.

7) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 285; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

Hauptbestandteil des Öls ist Pinen[1]. Phellandren ist zuweilen in sehr kleiner Menge vorhanden, der Cineolgehalt ist gering. Aromadendren ist in reichlicher Menge anwesend[2].

528. Öl von Eucalyptus umbra.

Einer der sogenannten „Stringybarks" (nach der faserigen Beschaffenheit der Rinde) ist der auch unter dem Namen „Bastard white mahogany" bekannte *Eucalyptus umbra* R. T. Baker, ein sich an einigen Stellen in Neusüdwales findender Baum. Das von Baker und Smith[3] beschriebene Öl war in einer Ausbeute von 0,155 bis 0,169 % gewonnen worden. Es bildet eine hellorangegelbe Flüssigkeit, die viel d-Pinen, Spuren Cineol und kein Phellandren enthält: $d_{15°}$ 0,8963, $[\alpha]_D + 41,5°$, E. Z. 35,8, löslich in 7 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält veresterte Essigsäure und wenig Valeriansäure, eine Säure, die sich in fast allen Eucalyptusölen zu finden scheint. Über die Natur des veresterten Alkohols ist nichts bekannt.

529. Öl von Eucalyptus dextropinea.

Zu den „Stringybarks" gehört weiterhin der stellenweise in Neusüdwales vorkommende *Eucalyptus dextropinea* R. T. Baker, dessen Öl von Baker und Smith[4] in einer Ausbeute von 0,825 bis 0,850 % aus den frischen Blättern dargestellt wurde. Das tief rot gefärbte, stark rechts drehende Rohöl hat das spez. Gewicht 0,8743 bis 0,8763 bei 17°; $n_{16°}$ 1,4741[5]; V. Z. 22,9; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Für ein später dargestelltes Öl (Ausbeute 1,02 %) geben die Autoren[6] folgende

[1] Research, p. 34, 246.

[2] Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 285; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

[3] Research, p. 35. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 687; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 30. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 269.

[4] Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 32 (1898), 195. — Research, p. 38, 238.

[5] Smith, *loc. cit.* 45.

[6] Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 283; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

Eigenschaften an: d_{15° 0,8831, $\alpha_D + 24,2^\circ$, n_{D21° 1,4688, V. Z. 22,1, löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation waren die Eigenschaften: d_{15° 0,8698, $\alpha_D + 24,4^\circ$, n_{D22° 1,4647. Das Produkt war beinahe farblos. Bei der fraktionierten Destillation gingen über: Von 156 bis 162° 62 %, von 162 bis 172° 25 %[1]).

Fast das gesamte Öl besteht aus d-α-Pinen. Die schließlich von 156 bis 157° siedende Hauptfraktion hatte das spez. Gewicht $d_{16^\circ}^{18^\circ}$ 0,8629; $[\alpha]_D + 41,2^\circ$ bei 18°. Zum Nachweis des α-Pinens wurden das Nitrosochlorid (Smp. 103°), das Nitrosopinen (Smp. 128 bis 129°), ferner Terpinhydrat sowie Pinenmonochlorydrat (Smp. 121 bis 124°) dargestellt.

Außer α-Pinen enthält das Öl kleine Mengen von Cineol, das durch das Verhalten der höher siedenden Anteile gegen Jodol und Brom erkannt wurde, sowie 3,7 % Geranylacetat[2]).

530. Öl von Eucalyptus Wilkinsoniana.

Eucalyptus Wilkinsoniana R. T. Baker (*E. haemastoma* var. F. v. M.; *E. laevopinea* var. *minor* R. T. Baker), eine „Small-leaved stringybark" genannte Art, wächst an einzelnen Stellen in Neusüdwales. Das von Baker und Smith[3]) beschriebene Öl war in einer Ausbeute von 0,975 % erhalten worden: d_{15° 0,8944, $[\alpha]_D - 23,9^\circ$, n_{D16° 1,4774[2]), S. Z. 2,67, E. Z. 2,33, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Hauptbestandteil des Öls ist l-Pinen. Cineol ist nur spurenweise anwesend. Phellandren ist nicht immer nachweisbar, sein Vorkommen scheint von der Jahreszeit abhängig zu sein.

Nicht weniger als 80 % des Öls destillieren unter 170° über.

531. Öl von Eucalyptus laevopinea.

Aus den frischen Blättern des nur an wenigen Orten in Neusüdwales beobachteten *Eucalyptus laevopinea* R. T. Baker („Silver-

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 32 (1898), 195. — Research, p. 38, 238.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Research, p. 39. — R. T. Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 678; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 30.

top stringybark") erhielten Baker und Smith[1]) 0,66 % Öl von roter Farbe und der Dichte 0,8755 (15°); $n_{D16°}$ 1,4769[2]); V. Z. 7,0; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Für ein später untersuchtes Öl geben die Autoren[3]) folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,8875 und 0,8871, α_D —30,7 bis —33,3°, $n_{D19°}$ 1,4691 bis 1,4697. Beim Fraktionieren wurden aufgefangen: von 157 bis 164° 60 %, von 164 bis 172° 28 %[1]). Während das Öl von *Eucalyptus dextropinea* fast ganz aus d-α-Pinen zusammengesetzt ist, besteht das von *E. laevopinea* beinahe ausschließlich aus l-α-Pinen[4]). Die Fraktion vom Sdp. 157 bis 158°, die wohl als ziemlich reines Pinen angesehen werden kann, hatte das spez. Gewicht 0,8626 bei $\frac{19°}{16°}$; $[\alpha]_D$ —48,63°. Zur Charakterisierung wurden dieselben Derivate dargestellt wie bei dem Öl von *Eucalyptus dextropinea*. Außer l-Pinen enthält das Öl etwa 5 % Cineol[3]).

532. Öl von Eucalyptus calophylla.

Eucalyptus calophylla R. Br. („Red gum") bewohnt nach Baker und Smith[5]) Westaustralien und zeigt in seinem Habitus große Übereinstimmung mit den „Bloodwoods" des östlichen Australiens. Das Öl wurde in einer Ausbeute von 0,248 % gewonnen, es war im Rohzustand dunkelrot und hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8756, α_D + 22,9°, $n_{D16°}$ 1,4788, E. Z. 10,51, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Den überwiegenden Bestandteil des Öls bildet d-Pinen. Cymol ist, den Konstanten und dem Geruch nach zu urteilen, zugegen, ferner Aromadendren sowie eine Spur Cineol und kleine Mengen von Essigsäureestern. Phellandren, Aromadendral und Piperiton fehlen.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **32** (1898), 202; Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 22. — Research, p. 41, 242.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 278; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 60.

[4]) Nach Smith enthalten fast alle die Öle Pinen, die von den dem *Eucalyptus Globulus* näher stehenden Arten gewonnen werden, wie die von *E. Bridgesiana, E. goniocalyx* etc.

[5]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 356.

533. Öl von Eucalyptus carnea.

Eucalyptus carnea (*E. umbra* R. T. Baker part.), eine von R. T. Baker[1]) beschriebene Art, deren Vorkommen sich auf Neusüdwales beschränkt, liefert 0,155 % Öl, das hauptsächlich aus d-α-Pinen besteht. Von Cineol enthält es nur ca. 5 %, während Phellandren überhaupt nicht darin nachgewiesen werden konnte. Über die Eigenschaften des Öls ist nichts angegeben.

534. Öl von Eucalyptus diversicolor.

Der Westaustralien bewohnende, dort „Karri" genannte *Eucalyptus diversicolor* F. v. M. (*E. colossea* F. v. M.)[2]) erreicht zuweilen die ansehnliche Höhe von mehr als 400 Fuß. Er ist auch auf Ceylon und in Algerien angepflanzt worden[3]). Das hell citronengelbe Öl wurde von Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,825 % gewonnen: d_{15° 0,9145, $\alpha_D + 30,1^\circ$, n_{D16° 1,4747, E. Z. 53,2, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Es besteht in der Hauptsache aus d-Pinen, ca. 20 % eines Acetats und Spuren Cineol. Phellandren wurde nicht gefunden.

W. P. Wilkinson[3]), der das Öl schon früher untersucht hatte, gibt als Konstanten an: d_{15° 0,924, $[\alpha]_D + 9,7^\circ$.

535. Öl von Eucalyptus acaciaeformis.

Eucalyptus acaciaeformis Deane et Maiden wird „Red" oder „Narrow leaved peppermint" genannt. Er ist über Neuengland (Neusüdwales) weit verbreitet. Die Blätter lieferten Baker und Smith[5]) 0,197 % Öl, das im Rohzustand von brauner Farbe und terpentinartigem Geruch war: d_{15° 0,8864, $\alpha_D + 35,7^\circ$, n_{D20° 1,4713, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Sein Hauptbestandteil ist d-Pinen. Außerdem enthält es Aromadendren, sowie wahrscheinlich Geranylacetat.

---

[1]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1906**, 303; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 42.

[2]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus. Vol. II. p. 298.

[3]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.

[4]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 356.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 271; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 59.

Gruppe II.

Öle, die hauptsächlich aus Pinen und Cineol bestehen, deren Cineolgehalt aber nicht mehr als 40 % beträgt. Phellandren ist abwesend.

536. Öl von Eucalyptus occidentalis.

Das Öl von *Eucalyptus occidentalis* Endl. ist schon vor längerer Zeit von Wilkinson erwähnt worden. Später haben es Baker und Smith[1]) ausführlicher beschrieben. Die Blätter dieser „Mallet gum" genannten, westaustralischen Art liefern 0,954 % phellandrenfreies, im Rohzustand rötlich gefärbtes Öl, das 36 % Cineol, ziemlich viel Sesquiterpen, ferner d-Pinen und kleine Mengen Aromadendral enthält. $d_{15°}$ 0,9135; $\alpha_D + 9,0°$; $n_{D16°}$ 1,4774; E. Z. 2,48; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Wilkinson gibt an: d 0,9236, $[\alpha]_D + 2,7°$.

537. Öl von Eucalyptus redunca.

Das Öl von *Eucalyptus redunca* Schauer, dem „White gum" oder „Wandoo" Westaustraliens, ist von Baker und Smith[2]) untersucht worden. Das in einer Ausbeute von 1,205 % erhaltene Destillat war in rohem Zustande von roter Farbe, im rektifizierten fast farblos. Der Geruch nach Pinen war vorherrschend, daneben roch es nach Cineol. Die Eigenschaften des Öls waren: $d_{15°}$ 0,9097, $\alpha_D + 13,5°$, $n_{D16°}$ 1,4720[3]), E.Z. 2,4, löslich in 6 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält d-Pinen, außerdem ca. 40 % Cineol und Spuren eines Esters; die höher siedenden Anteile (ca. 3 %) bestanden aus Aromadendren. Die Prüfung auf Phellandren fiel negativ aus.

Das Öl aus den Jugendblättern („Suckers")[4]) hatte dieselben Eigenschaften wie das der Blätter älterer Zweige.

[1]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 358.

[2]) *Ibidem* 357.

[3]) Smith, *loc. cit.* 45.

[4]) Bekanntermaßen besitzen die jugendlichen Blattzweige der Eucalypten häufig anders gestaltete Blätter als die älteren.

538. Öl von Eucalyptus Baeuerleni.

Eucalyptus Baeuerleni F. v. M. („Brown gum") kommt nur an schwer zugänglichen Stellen des „Sugar loaf Mountain" in Neusüdwales vor. Über das Öl teilen Baker und Smith[1]) folgendes mit: Die Ausbeute beträgt 0,328 %. Das Öl ist nur schwach gefärbt, enthält kein Phellandren, wohl aber Pinen, Cineol, Eudesmol und Aromadendren. $d_{15°}$ 0,8895; $[\alpha]_D + 4{,}55°$; $n_{D16°}$ 1,4841[2]); V. Z. 9,98; löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

539. Öl von Eucalyptus propinqua.

Die Blätter des in Queensland wachsenden, unter dem Namen „Grey gum" bekannten *Eucalyptus propinqua* Deane et Maiden lieferten Baker und Smith[3]) 0,235 % Öl, das im Rohzustand von roter Farbe war und folgende Eigenschaften zeigte: $d_{15°}$ 0,8989, $[\alpha]_D + 4{,}9°$, $n_{D16°}$ 1,4788[4]), S. Z. 1,2, E. Z. 7,2, löslich in 8 Vol. 70 %igen Alkohols. Außer Cineol wurden in dem Öl Pinen und Aromadendral nachgewiesen. Phellandren war nicht anwesend.

540. Öl von Eucalyptus affinis.

Eucalyptus affinis Deane et Maiden wächst in den westlichen Distrikten von Neusüdwales. Die Blätter enthalten nach Baker und Smith[5]) 0,259 % Öl, das in rohem Zustand von orangebrauner Farbe ist und größtenteils aus Aromadendren besteht, daneben Cineol und Pinen, nicht aber Phellandren enthält. Die Eigenschaften sind: $d_{15°}$ 0,9259, $[\alpha]_D + 6{,}05°$, $n_{D16°}$ 1,4921[2]), S. Z. 1,9, E. Z. 2,79, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Research, p. 43.

[2]) Smith, *loc. cit.* 46.

[3]) Research, p. 45.

[4]) Smith, *loc. cit.* 45.

[5]) Research, p. 46, 246. Siehe für die botanische Beschreibung auch: Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 101.

541. Öl von Eucalyptus paludosa.

Zu den weitverbreiteten Arten gehört *Eucalyptus paludosa* R. T. Baker, der an vielen Stellen in Neusüdwales, ferner in Victoria und Tasmanien wächst. Seine Volksnamen sind: „Yellow gum", „Swamp" oder „Flooded gum" und in Tasmanien „Red gum". Baker und Smith[1]), die das Öl in einer Ausbeute von 0,243 % destilliert haben, geben dafür folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9056 und 0,9023, $[\alpha]_D$ + 11,0 und + 15,7°, $n_{D16°}$ 1,4773[2]), S. Z. 3,2 und 1,1, E. Z. 15,2 und 16,8, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Von Bestandteilen wiesen sie neben viel Pinen Cineol, ein Sesquiterpen und ein Valerianat nach. Phellandren wurde nicht gefunden. Das Rohprodukt war von roter Farbe und roch nach Terpentin.

Ein Öl unbekannter botanischer Herkunft möge hier erwähnt werden, weil es ebenfalls als „Red gum" und zwar als „Red gum of Tenterfield" bezeichnet worden ist[3]). Es stammte aus Portugal; $d_{15°}$ 0,9144; α_D — 2° 38'; unlöslich in 70 %igem, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Es riecht nach Cuminaldehyd, enthält Cineol, ist aber frei von Phellandren.

542. Öl von Eucalyptus lactea.

Eine Art, deren Verbreitung sich auf einige Stellen in Neusüdwales beschränkt, ist *Eucalyptus lactea* R. T. Baker („Spotted gum"). Baker und Smith[4]), die das Öl beschrieben haben, geben folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,8826 und 0,8752 für das Rohöl, 0,8788 für das rektifizierte Produkt, $[\alpha]_D$ — 1,32 und — 0,6° (das Rohöl ist inaktiv), $n_{D16°}$ 1,4898[5]), S. Z. 2,08, E. Z. 6,48, löslich in 2 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 0,541 und 0,573 %, das Rohöl war von roter Farbe. Von Bestandteilen wurden nur Pinen, sowie geringe Mengen Cineol ermittelt. Phellandren war nicht anwesend.

---

[1]) Research, p. 48.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 30.

[4]) Research, p. 50. Siehe auch Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 691; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 29.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

543. Öl von Eucalyptus rubida.

„Candle bark" wird der im südlichen Neusüdwales wachsende *Eucalyptus rubida* Deane et Maiden genannt. Die Blätter enthalten außerordentlich wenig Öl. Baker und Smith[1]) erzielten eine Ausbeute von nur 0,0084 %; $d_{15°}$ 0,9067; $[\alpha]_D + 3,6°$; $n_{D16°}$ 1,5011[2]); V. Z. 3,16; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Pinen, eine geringe Menge Cineol und Sesquiterpene waren anwesend. Phellandren wurde nicht gefunden.

544. Öl von Eucalyptus intertexta.

Eucalyptus intertexta R. T. Baker („Spotted gum"; „Gum"; „Coolabah") ist an mehreren Orten in Neusüdwales gefunden worden. Das Öl ist von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,2 bis 0,64 % destilliert worden. Die Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,9076, $[\alpha]_D + 11,3$ und $+ 10,7°$, $n_{D16°}$ 1,4748[4]), löslich in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Rohöl hat eine orangebraune Farbe, es enthält ca. 35 % Cineol und ziemlich viel d-Pinen, sowie auch Aromadendren. Phellandren war nicht nachweisbar.

545. Öl von Eucalyptus maculata.

Einer der „Spotted gum" genannten Eucalypten ist der in Neusüdwales und Queensland vorkommende *Eucalyptus maculata* Hooker, der auch auf Ceylon und in Algerien angepflanzt worden ist[5]). Über das Öl teilen Baker und Smith[6]) folgendes mit: Die Ausbeute beträgt ca. 0,228 %. Das Rohprodukt enthält etwa 20 % Cineol, außerdem ziemlich viel Pinen und Aromadendren, aber kein Phellandren. $d_{15°}$ 0,9201 und 0,8959; $[\alpha]_D + 8,37$ und 5,7°; $n_{D16°}$ 1,4861[2]); S. Z. 4,1; E. Z. 5,46 und 6,47; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 bis 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Research, p. 51.

[2]) H. G. Smith, *loc. cit.* 46.

[3]) Research, p. 52. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 308; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 22.

[4]) Smith, *loc. cit.* 45.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19.

[6]) Research, p. 54, 246.

Ein Öl von *Eucalyptus maculata,* über das vor vielen Jahren Schimmel & Co.[1]) berichtet haben, und das citronellartig roch, stammt nach Baker und Smith ohne Zweifel von *Eucalyptus citriodora.*

546. Öl von Eucalyptus microcorys.

Der „Tallow-wood"-Baum, *Eucalyptus microcorys* F. v. M., ist in den nördlichen Küstendistrikten Australiens von Neusüdwales bis Queensland verbreitet. Baker und Smith[2]) erhielten aus den Blättern 0,51 % (Maiden gibt als Ausbeute bis 1,96 % an) eines fast farblosen Öls von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,895, $[\alpha]_D + 20,45°$, $n_{D16°}$ 1,4747[3]), V. Z. 19,6, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Neben viel d-α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet) wurden Cineol, Aromadendren sowie Ester, nicht aber Phellandren gefunden. Beim Aufbewahren dieses Öls nahm der Cineolgehalt zu!

An einem Handelsprodukt stellten Schimmel & Co. folgende Konstanten fest: $d_{15°}$ 0,9038, $\alpha_D + 12° 29'$, unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. Das Öl zeigte eine starke Cineol-, aber keine Phellandrenreaktion[4]).

547. Öl von Eucalyptus hemilampra.

Eucalyptus hemilampra F. v. M. (*E. resinifera* Sm. var. *grandiflora* Benth.), eine in Neusüdwales vorkommende Art, liefert 0,375 % eines Rohöls, für das Baker und Smith[5]) folgende Konstanten angeben: $d_{15°}$ 0,9282, $[\alpha]_D + 7,64°$, $n_{D16°}$ 1,4735[6]), V. Z. 24,37, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl enthält viel Cineol, ferner Pinen, Aromadendren sowie Aldehyde; Phellandren war nicht anwesend.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19.

[2]) Research, p. 56. — Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19; April 1904, 99. — Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I, p. 261.

[3]) Smith, *loc. cit.* 45.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 99.

[5]) Research, p. 57.

[6]) Smith, *loc. cit.* 45.

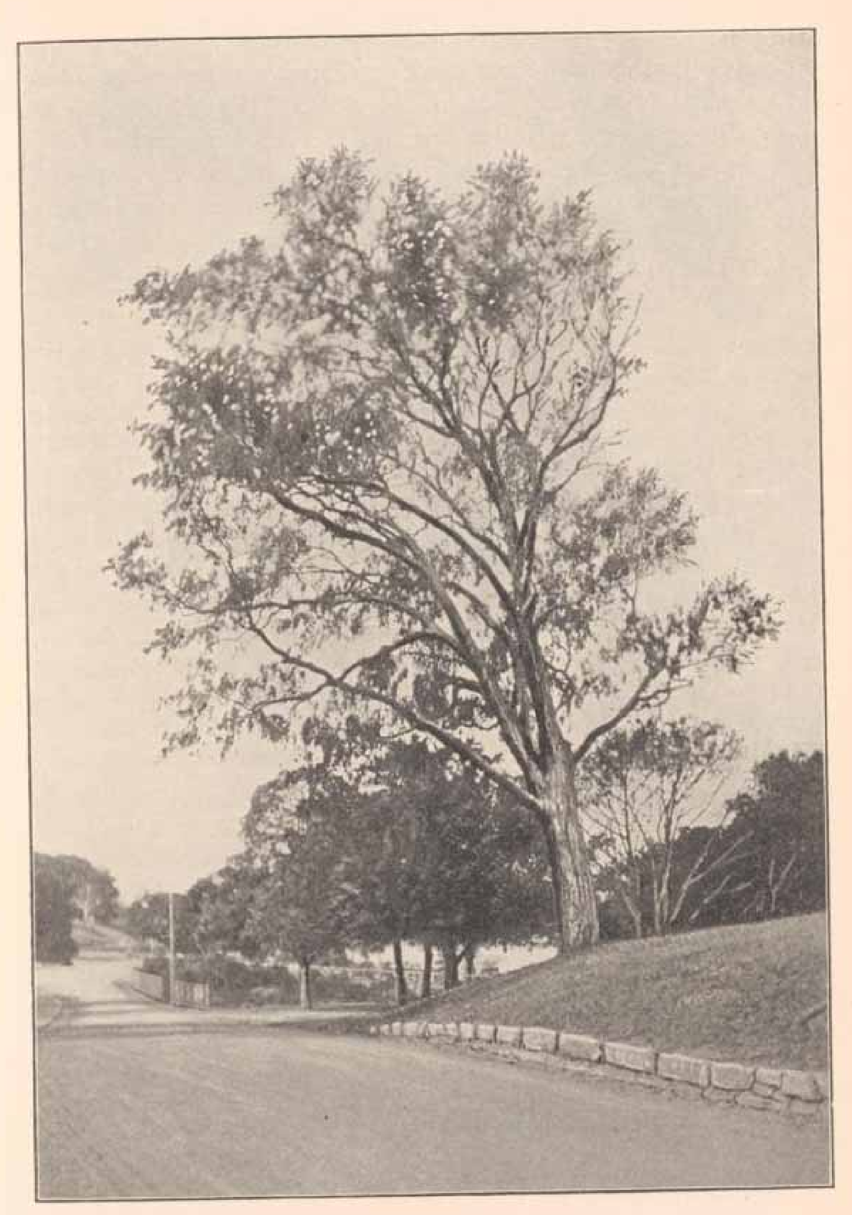


Fig. 19. Eucalyptusbaum bei Sydney.

548. Öl von Eucalyptus quadrangulata.

Das Verbreitungsgebiet von *Eucalyptus quadrangulata* Deane et Maiden („Grey box") beschränkt sich auf einige Stellen in der Umgebung Sydneys. Baker und Smith[1]) beschreiben das Rohöl als ein rötlich orangefarbiges Produkt, das sie in einer Ausbeute von 0,684 % destilliert hatten und das fast gänzlich aus d-Pinen und Cineol bestand und phellandrenfrei war. d_{15° 0,9064; $[\alpha]_D + 11,8^\circ$; n_{D16° 1,4692[2]); S. Z. 1,0; E. Z. 3,89; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

549. Öl von Eucalyptus conica.

Zu den „Box" genannten Eucalypten gehört *Eucalyptus conica* Deane et Maiden, ein westlich von dem „Dividing range" genannten Gebirge vorkommender Baum, über dessen Öl Baker und Smith[3]) folgendes mitteilen: Die Ausbeute beträgt 0,587 %, das Öl besteht aus Pinen und Cineol und enthält wahrscheinlich auch ein wenig Aromadendral aber kein Phellandren. Die Konstanten waren: d_{15° 0,9057, $[\alpha]_D + 5,79^\circ$, n_{D16° 1,4733[2]), S. Z. 2, E. Z. 4,26, löslich in 6 Vol. 70 %igen Alkohols. Das rektifizierte Produkt enthielt 40 % Cineol.

550. Öl von Eucalyptus Bosistoana.

Eucalyptus Bosistoana F. v. M. („Ribbon" oder „Bastard box") ist über Neusüdwales und Victoria verbreitet. Die Blätter liefern 0,968 % Rohöl, das von Baker und Smith[4]) als eine orangefarbige Flüssigkeit beschrieben wird, die folgende Konstanten zeigt: d_{15° 0,9078, $[\alpha]_D + 10,2^\circ$, n_{D16° 1,4732[2]), S. Z. 2,6, E. Z. 0,6, löslich in 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht hauptsächlich aus Cineol, Pinen und Aromadendren und ist phellandrenfrei.

---

[1]) Research, p. 58.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Research, p. 60.

[4]) *Ibidem*, p. 61. — Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus. Vol. II. p. 1.

551. Öl von Eucalyptus eugenioides.

Weit verbreitet über Victoria, Neusüdwales und Queensland ist *Eucalyptus eugenioides* Sieb. („White stringybark"). Das Öl ist nach Baker und Smith[1]) beinahe farblos: $d_{15°}$ 0,9132 und 0,9122, $[\alpha]_D$ + 3,74 und + 5,246°, $n_{D16°}$ 1,4747[2]), V. Z. 6,89, löslich teils in 1,5 Vol. 70 %igen und teils im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 0,689 und 0,795 %. Außer 28 bis 31 % Cineol kommt in dem Öl Pinen, aber kein Phellandren vor. Wie Baker und Smith gefunden haben, nimmt der Cineolgehalt dieses Öls beim Aufbewahren zu, eine Erscheinung, die sie übrigens auch bei den Ölen von andren Eucalypten beobachtet haben, und die sie auf Oxydation zurückführen. Das Öl enthielt ursprünglich 28 %, nach einer Lagerzeit von 3½ Jahren 62 % Cineol, und zwar betrug die Dichte des im Dunklen aufgehobenen Produktes nach dieser Zeit 0,9171 (15°) und die des am Licht aufbewahrten Öls 0,9202 (15°).

552. Öl von Eucalyptus paniculata.

Eucalyptus paniculata Sm., der „White ironbark", bewohnt Südaustralien, Victoria, Neusüdwales und Queensland. Das Öl wird von Baker und Smith[3]) als eine olivbraune Flüssigkeit beschrieben, die viel Pinen, ein wenig Cineol, Aromadendren, Aromadendral (?) und einen nicht näher charakterisierten Alkohol enthält. Das Öl wurde in einer Ausbeute von 0,104 % gewonnen und zeigte die folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,901, $[\alpha]_D$ + 8,65°, $n_{D16°}$ 1,4801[4]), S. Z. 0,78, E. Z. 6,33, V. Z. nach Actlg. 56,14, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 32 (1898), 106; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 22. — Research, p. 62. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 232.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Research, p. 64. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 104.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

553. Öl von Eucalyptus Seeana.

Zu dieser Gruppe gehört vielleicht auch das Öl von *Eucalyptus Seeana* Maiden, für das Smith[1]) folgende Eigenschaften angibt: $d_{16°}$ 0,9146, $n_{D16°}$ 1,4706, lösl. in 1,4 Vol. 70 %igen Alkohols.

554. Öl von Eucalyptus acervula.

Eucalyptus acervula Hook. f. kommt in Tasmanien vor, wo er „Red gum of Tasmania" genannt wird. Baker und Smith[2]) destillierten das Produkt in einer Ausbeute von 0,212 %. Sie ermittelten für das Rohöl die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8956 und 0,898, α_D — 1,1°, $n_{D18°}$ 1,4756, $n_{D22°}$ 1,4715, V.Z. 32,8 und 34,3, V.Z. nach Actlg. 105,3, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trübte sich die Lösung unter Ausscheidung eines Paraffins. Das Öl enthält als Hauptbestandteil d-α-Pinen (Nitrosochlorid), außerdem 21 % Cineol, wenig Phellandren, Geranylacetat, freies Geraniol, eine kleine Menge eines nicht näher bestimmten Alkohols, sowie ein festes (Smp. 55 bis 56°) und ein flüssiges Paraffin.

Gruppe IIIa.

Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Cineol und Pinen bestehen und deren Cineolgehalt mehr als 40 % beträgt.

555. Öl von Eucalyptus resinifera.

Der „Red" oder „Forest mahogany" genannte *Eucalyptus resinifera* Sm. findet sich in den Küstendistrikten von Neusüdwales und Queensland. Nach J. H. Gladstone[3]) besteht das Öl vorwiegend aus einem nach Terpentinöl riechenden Kohlen-

[1]) *Loc. cit.* 45.

[2]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 10; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 52.

[3]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1; Jahresber. d. Chem. **1863**, 548.

wasserstoff. Das von Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,414 % destillierte Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 9098, $[\alpha]_D + 2,47°$, $n_{D16°}$ 1,4755[2]), V. Z. 9,2, löslich in 1¾ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl enthielt viel Cineol und kein Phellandren. Schimmel & Co.[3]) geben für ein aus Südaustralien stammendes Produkt die folgenden Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9123, $\alpha_D + 6° 1'$, und für ein vom technologischen Museum in Sydney erhaltenes Öl: $d_{15°}$ 0,9180, $\alpha_D + 2° 5'$, nicht klar löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthielt reichliche Mengen Cineol und kein Phellandren.

Ein aus Portugal stammendes, wahrscheinlich von *E. resinifera* herrührendes Öl hatte das spez. Gewicht 0,893 und $\alpha_D - 17° 8'$. Es war nicht löslich in 70 und 80 %igem Alkohol und enthielt außer Cineol (Jodolreaktion) auch Phellandren[4]).

556. Öl von Eucalyptus polyanthema.

Eucalyptus polyanthema Schau. („Red box") bewohnt Neusüdwales und Victoria. Aus den Blättern erhielten Baker und Smith[5]) 0,825 % hell bernsteingelbes Öl, für das sie folgende Konstanten bestimmten: $d_{15°}$ 0,9281, $[\alpha]_D + 5,8°$, $n_{D16°}$ 1,4736[6]), V. Z. 20,7, löslich in 1¼ bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Der überwiegende Bestandteil ist das Cineol, ferner war Pinen, nicht aber Phellandren anwesend.

557. Öl von Eucalyptus Behriana.

Eine der in den „Mallee"-Gebieten[7]) von Neusüdwales, Südaustralien und Victoria vorkommenden Arten ist *Eucalyptus Behriana* F. v. M. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[8])

---

[1]) Research, p. 67.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.

[4]) *Ibidem* Oktober **1898**, 26.

[5]) Research, p. 68. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 109. Maiden nennt die Art *polyanthemos*.

[6]) Smith, *loc. cit.* 44.

[7]) Mit „Mallees" bezeichnet man sowohl die Strauchform, als auch regenarme, von den verschiedensten, meist niedrigen Sträuchern dicht bedeckte Gebiete.

[8]) Research, p. 69. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 335.

0,614 %; das Rohöl enthält reichliche Mengen Cineol, etwas Pinen und kein Phellandren: $d_{15°}$ 0,9237, $[\alpha]_D + 4°$, $n_{D16°}$ 1,4765[1]), S. Z. 2,3, E. Z. 8,8, klar löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

558. Öl von Eucalyptus Rossii.

Im Tafellande und in den Küstengegenden des östlichen Australiens kommt *Eucalyptus Rossii* Baker et Smith (*E. micrantha* DC.), der „White gum", vor. Das Öl gewannen Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 0,719 %. Es war ein dunkel bernsteingelbes, nach Pfefferminze riechendes, ziemlich cineolreiches Öl, das Pinen und einen hochsiedenden, stark rechtsdrehenden Bestandteil enthielt: $d_{15°}$ 0,9215 und 0,9168, $[\alpha]_D + 7,8$ und + 7,9°, $n_{D16°}$ 1,4741[1]), S. Z. 2,9, E. Z. 5,05, löslich in 1¼ bis 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

559. Öl von Eucalyptus pendula.

Eucalyptus pendula A. Cunn. (*E. largiflorens* F. v. M.) ist über einen großen Teil von Neusüdwales verbreitet und kommt auch in Südaustralien, Victoria, Queensland und Nordaustralien vor, wo er „Red box" und häufig auch „Goborro" genannt wird. Das Öl wurde von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,843 % gewonnen. Der Cineolgehalt betrug 49 %. Von Kohlenwasserstoffen wurden Pinen und Aromadendren nachgewiesen; Phellandren fehlte. $d_{15°}$ 0,9155; $[\alpha]_D + 6°$; $n_{D16°}$ 1,4732[4]); S. Z. 1,8; E. Z. 6,6; löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

560. Öl von Eucalyptus dealbata.

Der an vielen Stellen in Neusüdwales und Queensland vorkommende *Eucalyptus dealbata* A. Cunn. („Cabbage"; „White gum" oder „Mountain gum") liefert 0,857 % Öl, das nach Baker und Smith[5]) ein ausgezeichnetes Cineolöl darstellt. Das olivenöl-

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 45.
[2]) Research, p. 70.
[3]) *Ibidem*, p. 71.
[4]) Smith, *loc. cit.* 44.
[5]) Research, p. 73.

farbige Destillat hatte die Dichte 0,9261 (15°), $[\alpha]_D + 4,1°$, $n_{D16°}$ 1,4705[1]), S. Z. 1,1, E. Z. 0,95, löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols. Den überwiegenden Bestandteil bildet das Cineol, daneben kommen Pinen und Aromadendren vor, Phellandren wurde nicht gefunden.

Das nach Melissen riechende Öl von *Eucalyptus dealbata*, das in der vorigen Auflage dieses Buches auf S. 702 beschrieben wurde, stammt ohne Zweifel von einer andern Art. Es ist ganz anders zusammengesetzt als das von Baker und Smith erhaltene Destillat.

561. Öl von Eucalyptus tereticornis var. linearis.

Aus den Blättern des im nördlichsten Teile von Neusüdwales wachsenden *Eucalyptus tereticornis* Sm. var. *linearis* Baker et Smith erhielten Baker und Smith[2]) 0,783% Öl. Neben dem Hauptbestandteil, dem Cineol, wurden in dem Öl Pinen und eine sehr kleine Menge Sesquiterpen gefunden. $d_{15°}$ 0,91; $[\alpha]_D + 6,15°$; S. Z. 2,01; E. Z. 3,48; löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols.

562. Öl von Eucalyptus rostrata var. borealis.

Die Blätter des am Murray River wachsenden *Eucalyptus rostrata* Schl. var. *borealis* Baker et Smith („River red gum") liefern nach Baker und Smith[3]) 0,795 bis 1,191% Öl, das in der Hauptsache aus Cineol besteht und auch Pinen enthält. $d_{15°}$ 0,9109 und 0,9065; $[\alpha]_D + 5,99°$; $n_{D16°}$ 1,4747[4]); V. Z. 4,8 und 8; löslich in 1¾ Vol. 70%igen Alkohols.

563. Öl von Eucalyptus maculosa.

Eucalyptus maculosa R. T. Baker („Spotted gum" oder „Brittle gum") wächst an einigen Stellen in Neusüdwales. Die Blätter lieferten Baker und Smith[5]) 1,061% Öl, das bis 50%

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 44.

[2]) Research, p. 74.

[3]) *Ibidem*, p. 75.

[4]) Smith, *loc. cit.* 45.

[5]) Research, p. 76. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1899**, 598; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 30.

Cineol enthielt. Weitere Bestandteile waren d-Pinen, eine kleine Menge Aromadendren und wahrscheinlich ein hochsiedender Alkohol oder Ester. $d_{15°}$ 0,9158 und 0,9229; $[\alpha]_D$ +3,66 und +2,49°; $n_{D16°}$ 1,4741[1]); V. Z. 21,3; löslich in 1³/₄ Vol. 70 %igen Alkohols.

564. Öl von Eucalyptus camphora.

An feuchten Stellen in Neusüdwales und auch in Victoria wächst *Eucalyptus camphora* R. T. Baker („Sallow" oder „Swamp gum"), dessen Öl von Baker[2]) und später von ihm und Smith[3]) beschrieben wurde. Die Ausbeute und die Zusammensetzung wechselten mit der Jahreszeit. So lieferten die Blätter im Februar 1,34 % bernsteingelbes Öl ($d_{15°}$ 0,9071; $[\alpha]_D$ +1,4°; $n_{D16°}$ 1,4733[4]); S. Z. 2,9; E. Z. 1,5; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols), das etwa 50 % Cineol, Pinen und Eudesmol enthielt. Ein andres, im September in einer Ausbeute von 0,398 % gewonnenes Destillat ($d_{15°}$ 0,9167) enthielt viel weniger Cineol, dagegen ca. 18 % Eudesmol, das bei 276 bis 290° überging und in der Vorlage fest wurde. Beide Destillate waren phellandrenfrei.

565. Öl von Eucalyptus punctata.

Eucalyptus punctata DC.[5]) heißt in Australien „Grey Gum" und liefert außer Kino ein sehr hartes Nutzholz. Er findet sich im ganzen Küstendistrikt von Queensland bis zur Grenze von Victoria.

Zur Gewinnung des Öls wurden von Baker und Smith[6]) Blätter und junge Zweige verwendet und im ganzen neun Destillationen mit Material aus verschiedenen Gegenden ausgeführt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 0,63 und 1,19 %. Das spezifische Gewicht lag zwischen 0,9129 und 0,9297 bei 15°.

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 44.

[2]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1899**, 292; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 24.

[3]) Research, p. 78, 212.

[4]) Smith, *loc. cit.* 45.

[5]) Maiden (*loc. cit.* 506) gibt als Synonymum für diese Art an: *Eucalyptus tereticornis* var. *brachycorys* Benth.; Baker und Smith führen dieses nicht an.

[6]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **31** (1897), 259; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 27. — Research, p. 80.

Zwei Öle waren linksdrehend ($[\alpha]_D - 0{,}92$ und $-2{,}52°$), die übrigen sieben rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 0{,}54$ bis $+4{,}44°$). Ein Durchschnittsmuster sämtlicher Destillate hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,927[1]), $n_{D16°}$ 1,4774[2]), der Cineolgehalt, nach dem Phosphorsäureverfahren bestimmt, betrug 46,4 bis 64,5 %. Phellandren war in dem Öl nicht vorhanden, vermutlich aber Aromadendral[1]).

An Handelspräparaten wurden von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften beobachtet: $d_{15°}$ 0,9060, $\alpha_D + 4° 10'$, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl zeigte eine starke Cineol- und keine Phellandrenreaktion und enthielt geringe Mengen Cuminaldehyd[3]).

566. Öl von Eucalyptus squamosa.

Das Öl von *Eucalyptus squamosa* Deane et Maiden („Ironwood"), einem in Cumberland County (Neusüdwales) wachsenden Baum, wird von Baker und Smith[4]) als ein schwach gefärbtes Produkt beschrieben, von dem 0,644 % in den Blättern enthalten ist. Es besteht zu 60 % aus Cineol und enthält ferner geringe Mengen Pinen und Aromadendral. Zuweilen findet man in dem Öl Phellandren. Es hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9182, $[\alpha]_D \pm 0°$, $n_{D16°}$ 1,4692[5]), S. Z. 0,81, V. Z. 4,65, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

567. Öl von Eucalyptus Bridgesiana.

Eucalyptus Bridgesiana R. T. Baker wächst in Neusüdwales und Victoria, wo er „Apple", „Woolly-butt" oder „Butt butt of Gippsland" heißt. Das Öl gehört zu den guten Cineolölen, aber die Ausbeute ist ziemlich schlecht, sodaß der Baum nicht für die Ölgewinnung in Frage kommt. Baker und Smith[6]) erhielten aus

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 31 (1897), 259; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 27. — Research, p. 80.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 99.

[4]) Research, p. 84. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 221.

[5]) Smith, *loc. cit.* 44.

[6]) Research, p. 86. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 276; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

den Blättern Ausbeuten von 0,571 bis 0,75 %. Das Rohöl ist sehr reich an Cineol. Von weiteren Bestandteilen sind zu nennen: α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet) sowie Aromadendren; Phellandren wurde nicht gefunden. Die Eigenschaften sind: $d_{15°}$ 0,912 bis 0,9246, $\alpha_D + 1,8$ bis $[\alpha]_D + 3,67°$, $n_{D20°}$ 1,4716 bis 1,4729, S. Z. 2,3, E. Z. 3,9, löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. Der Cineolgehalt beträgt 73 bis 78 % (nach der Phosphorsäuremethode bestimmt).

Aus der Rinde dieser Art wurde ein rotes Öl erhalten von der Dichte 0,898 (15°), in dem weder Phellandren noch Cineol enthalten war.

568. Öl von Eucalyptus goniocalyx.

Das Öl von *Eucalyptus goniocalyx* F. v. M.[1]), einer der „Mountain gum" genannten Arten, ist schon vor vielen Jahren von Wilkinson[2]) und von Maiden[3]) erwähnt worden. Baker und Smith[4]) beschreiben das Öl (Ausbeute 0,959 %) als eine hell citronengelbe Flüssigkeit, für die sie das spezifische Gewicht 0,9117 und 0,9125 (15°) bestimmt haben; $[\alpha]_D + 4,77$ und $+ 7,89°$; $n_{D16°}$ 1,4746[5]); S.Z. 3,8; E.Z. 9,5; löslich in 1¼ bis 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. Der Cineolgehalt betrug ca. 55 %. Ferner wurden nachgewiesen: α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet), Eudesmol, veresterte Valerian- und Essigsäure, jedoch kein Phellandren. Beim Stehen setzt sich aus dem Öl ein weißes Pulver ab (siehe *Eucalyptus gracilis*, S. 278).

Schimmel & Co.[6]) fanden für ein vom technologischen Museum in Sydney übersandtes Produkt: $d_{15°}$ 0,9163, $\alpha_D + 5° 2'$, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. Es zeigte eine mäßig starke Phellandrenreaktion.

Nach Maiden[3]) hat das Öl die Eigenschaften: d 0,918 bis 0,920, $[\alpha]_D - 4,3°$[2]), Sdp. 152 bis 175°.

---

[1]) Siehe Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 267.
[2]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 198.
[3]) Useful native plants of Australia. London und Sydney 1889, p. 268.
[4]) Research, p. 88.
[5]) Smith, *loc. cit.* 45.
[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

569. Öl von Eucalyptus bicolor.

Über das Öl von *Eucalyptus bicolor* A. Cunn. („Bastard box") berichten Baker und Smith[1]) folgendes: Die Blätter dieser Neusüdwales bewohnenden Art liefern 0,520 % Öl, das im Rohzustand von bernsteingelber Farbe ist und vorwiegend aus Cineol und einem Sesquiterpen besteht: $d_{15°}$ 0,9259, $[\alpha]_D + 1,2°$, $n_{D16°}$ 1,4734[2]), S. Z. 1,06, E. Z. 2,54, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

Das Öl, das vor vielen Jahren Schimmel & Co.[3]) beschrieben haben (d 0,8866; $\alpha_D - 21°50'$), stammt sicherlich nicht von dieser Art. Es enthielt viel Phellandren und wenig Cineol.

570. Öl von Eucalyptus viminalis var. a.

Im Crookwell Distrikt (Neusüdwales) kommt *Eucalyptus viminalis* var. *a* vor, dessen bernsteingelbes Öl einen an Benzaldehyd erinnernden Geruch besitzt und in einer Ausbeute von 0,7 % erhalten wird[4]). $d_{15°}$ 0,9122; $[\alpha]_D + 7,34°$; $n_{D16°}$ 1,4711[5]); S. Z. 0,6; E. Z. 4,07; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Cineol bildete den Hauptbestandteil, Pinen war gleichfalls anwesend, während Phellandren nicht nachweisbar war.

Beim Schütteln mit Bisulfitlösung lieferte das Öl eine geringe Menge einer festen Verbindung, es war jedoch nicht möglich, Benzaldehyd nachzuweisen.

571. Öl von Eucalyptus populifolia.

Eucalyptus populifolia Hook. („Bembil box" oder „Poplar-leaved box") wird in Neusüdwales, Queensland und Nordaustralien gefunden. Das Öl bildet eine schwach gelbbraune Flüssigkeit, die Baker und Smith[6]) in einer Ausbeute von 0,661 und 0,856 %

[1]) Research, p. 90. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 6.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 30.

[4]) Research, p. 91.

[5]) Smith, *loc. cit.* 45.

[6]) Research, p. 92. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 339.

gewonnen haben. Cineol ist zu 57 bis 62%, Pinen und auch ein Sesquiterpen sind in untergeordneter Menge anwesend. Beim Stehen bildet sich ein Niederschlag, wie dies bei manchen Eucalyptusölen der Fall ist (siehe z. B. S. 278). Das Öl zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,920 und 0,923, $[\alpha]_D + 0,43$ und $+ 1,3°$, $n_{D16°}$ 1,4709[1]), S. Z. 1,9, löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols. Nach Schimmel & Co.[2]) enthält das Öl Cuminaldehyd und ziemlich viel Cineol.

572. Öl von Eucalyptus longifolia.

Das Öl von *Eucalyptus longifolia* Link et Otto (*E. Woollsii* F. v. M.)[3]) („Wollybutt") ist schon vor einigen Jahren von Maiden[4]) erwähnt worden. Später wurde es von Baker und Smith[5]) eingehender untersucht. Die Art bewohnt einen Teil von Neusüdwales und Victoria; ihre Blätter enthalten 0,535% Öl, das außer viel Cineol ein wenig Pinen und ein Sesquiterpen enthält. $d_{15°}$ 0,9226; $[\alpha]_D + 3,1°$; $n_{D16°}$ 1,4738[6]); S. Z. 2,2; E. Z. 1,4; löslich in 1½ Vol. 70%igen Alkohols. Nach Maiden[4]) ist das Öl dickflüssig und von aromatisch kühlendem Geschmack und campherartigem Geruch. Sdp. 194 bis 215°; d 0,940.

573. Öl von Eucalyptus Maideni.

Einer der „Blue gum" genannten Eucalypten, *Eucalyptus Maideni* F. v. M., findet sich im nördlichen Teil von Neusüdwales. Seine Blätter lieferten Baker und Smith[7]) 1% cineolreiches Öl, das auch Pinen und ein Sesquiterpen enthielt: $d_{15°}$ 0,9247, $[\alpha]_D + 6,3°$, $n_{D16°}$ 1,4736[1]), V. Z. 21,8.

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 44.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[3]) Vgl. Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 295.

[4]) Useful native plants of Australia, p. 270.

[5]) Research, p. 94.

[6]) Smith, *loc. cit.* 45.

[7]) Research, p. 95. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 256.

574. Öl von Eucalyptus Globulus.

Herkunft. Von allen Eucalypten ist *Eucalyptus Globulus* Lab. außerhalb Australiens am meisten bekannt[1]) und geschätzt. Der günstige Einfluß, den sein Anbau auf den Gesundheitszustand in den Malariagegenden ausübt, dürfte hauptsächlich auf die Trockenlegung der Sümpfe und weniger auf die durch den Ölgehalt der Blätter bedingten balsamischen Ausdünstungen zurückzuführen sein. Früher hat man aus der Fähigkeit des Eucalyptusbaumes, sumpfige Gebiete auszutrocknen, geschlossen, daß dementsprechend seine Blätter eine hohe Ausdünstung aufweisen müßten. Die Irrtümlichkeit dieser Annahme hat E. Griffon[2]) durch seine Versuche bewiesen, nach denen die Transpiration der Eucalyptusblätter im Vergleich zu der unserer heimischen Bäume, wie namentlich Weide, Birke und Esche, zwei bis dreimal schwächer ist. Die austrocknende Wirkung muß wohl hauptsächlich der Eigenschaft zugeschrieben werden, in sehr kurzer Zeit eine starke Belaubung zu produzieren[3]).

Der in Australien als „Blue gum" bekannte Baum erfordert zu seinem Gedeihen etwa dasselbe Klima wie die Orangen. Seine vortrefflichen Eigenschaften gaben Veranlassung zu Anpflanzungen in allen Weltteilen. Man findet ihn in Algerien, Südfrankreich, Italien, Spanien und Portugal, in Kalifornien, Florida, Mexico, auf Jamaica, in Transvaal, in Indien und an vielen andern Orten. Sein Hauptverbreitungsgebiet in Australien ist Tasmanien, er kommt aber auch im südwestlichen Teile von Neuholland vor. Baker und Smith führen in ihrem großen Werke über die Eucalypten[4]) außer Tasmanien Nullo Mountain und Jenolan Caves (Neusüdwales) sowie Victoria als Verbreitungsgebiet an.

[1]) Nach A. F. Collins (Chemist and Druggist **67** [1905], 103) werden die Öle von *Eucalyptus dumosa* und *E. oleosa* als Globulusöle verkauft und soll nicht 1/10 der als Globulusöle in den Handel gebrachten Öle wirklich von *Eucalyptus Globulus* stammen.

[2]) Compt. rend. **138** (1904), 157.

[3]) Siehe auch A. Zimmermann, Der Pflanzer **9** (1913), 107.

[4]) Research, p. 97. Siehe auch: Baker u. Smith, A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 16. — Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 249.

Aus frischen Blättern werden nach F. von Müller 0,71 % Öl gewonnen. Schimmel & Co. erhielten aus trocknen Blättern eine Ausbeute von 1,6 bis 3 %.

Eigenschaften. Das Öl von *Eucalyptus Globulus* ist eine farblose bis hellgelbe oder blaßgrünliche, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Cineolgeruch und gewürzhaft kühlendem Geschmack. Beim rohen Öl macht sich die Gegenwart von Aldehyden (besonders Valeraldehyd) durch die zum Husten reizende Wirkung unangenehm bemerkbar. Gut rektifizierte Öle besitzen diese lästige Eigenschaft nicht oder nur in geringem Grade. An Ölen, die im Handel als Globulus-Öle bezeichnet werden, ist im Laboratorium von Schimmel & Co. festgestellt worden: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,930, α_D rechts, bis +15°, $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,469, lösl. in 2 bis 3 Vol. u. m. 70 %igem Alkohol, Rohöle sind bisweilen etwas schwerer löslich. Baker und Smith[1]) geben für ein Rohöl an: $d_{15°}$ 0,913, $[\alpha]_D$ +9,2°, S. Z. 1,1, E. Z. 1, lösl. in 1,5 Vol. 70 %igem Alkohol. $n_{D16°}$ 1,470[2]).

Je reicher das Öl an Cineol (Eucalyptol) ist, desto höher ist sein spezifisches Gewicht und desto niedriger sein Drehungsvermögen. Öle von sehr hohem Eucalyptol-Gehalt erstarren beim Einstellen in ein aus Eis und Kochsalz bestehendes Kältegemisch zu einer weißen, kristallinischen Masse.

Zusammensetzung. Die erste Untersuchung des Eucalyptusöls unternahm Cloëz[3]) im Jahre 1870. Durch fraktionierte Destillation trennte er aus dem Öl einen bei 175° siedenden Körper ab, den er Eucalyptol nannte. Aus dem niedrigen spez. Gewicht (0,905 statt 0,930) sowie aus der optischen Aktivität der Fraktion geht hervor, daß sie noch stark mit Terpenen verunreinigt war, weshalb auch die Elementaranalyse Cloëz zu der unrichtigen Formel $C_{12}H_{22}O$ führte.

Einige Jahre später (1874) untersuchten A. Faust und J. Homeyer[4]) ein Eucalyptusöl, über dessen Herkunft sie keine Angaben machen. Der Umstand, daß die von 171 bis 174° siedende Fraktion dieses Öls keinen Sauerstoff enthielt,

---

[1]) Research, p. 96.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Compt. rend. **70** (1870), 687. — Liebigs Annalen **154** (1870), 372.

[4]) Berl. Berichte **7** (1874), 63.



Fig. 20. Blühender Zweig von *Eucalyptus Globulus*.

beweist, daß es nicht das Öl von *Eucalyptus Globulus* gewesen sein kann.

Die richtige Zusammensetzung des Eucalyptols als $C_{10}H_{18}O$ wurde von E. Jahns[1]) erkannt, indem er die Identität dieses Körpers mit Cineol nachwies. Er benutzte das kurz vorher von O. Wallach und W. Brass[2]) angegebene Verfahren, durch Einleiten von Salzsäure das Cineol zu isolieren und im reinen Zustande herzustellen. Über die Eigenschaften des Cineols vgl. Bd. I, S. 544.

Der das Cineol begleitende, früher als Eucalypten bezeichnete Kohlenwasserstoff ist nichts andres als d-α-Pinen. O. Wallach und E. Gildemeister[3]) erhielten beim Einleiten von trockner Salzsäure in die gegen 165° siedende Fraktion festes Pinenmonochlorhydrat. Mit Amylnitrit und Salzsäure entstand ein Nitrosochlorid, das durch Kochen mit alkoholischem Kali in Nitrosopinen (Smp. 129 bis 130°), durch Erwärmen mit Piperidin in das bei 116° schmelzende Pinennitrolpiperidin übergeführt wurde.

Nach einer weiteren Beobachtung ist es wahrscheinlich, daß das Globulusöl neben α-Pinen auch noch andre Terpene enthält. Bouchardat und Tardy[4]) erhielten nämlich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf die von 156 bis 157° siedende Terpenfraktion des Öls Terpineol, Isoborneol und Fenchylalkohol. Die Bildung des Terpineols erklärt sich aus der Gegenwart des Pinens, während die Entstehung des Isoborneols und des Fenchylalkohols möglicherweise auf Camphen und Fenchen zurückzuführen ist. Die Beobachtungen von Bouchardat und Tardy haben Schimmel & Co.[5]) im wesentlichen bestätigen können, nur ist es ihnen nicht gelungen, durch Erhitzen einer Terpenfraktion vom Sdp. 155° mit Benzoesäure auf 150° Fenchylalkohol zu erhalten. Camphen war aber in den um 155° siedenden Fraktionen leicht nachzuweisen.

Der unangenehme, stechende und zum Husten reizende Nebengeruch des rohen Eucalyptusöls wird durch verschiedene Aldehyde, hauptsächlich Valeraldehyd neben Butyl- und

[1]) Berl. Berichte **17** (1884), 2941. — Arch. der Pharm. **223** (1885), 52.

[2]) Liebigs Annalen **225** (1884), 291.

[3]) *Ibidem* **246** (1888), 283. — Vgl. auch Voiry, Bull. Soc. chim. II. **50** (1888), 106.

[4]) Compt. rend. **120** (1895), 1417.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 47.

Capronaldehyd[1]) hervorgerufen. Außer diesen Körpern finden sich im Vorlauf nach G. Bouchardat und Oliviero[2]) Äthyl- und Amylalkohol sowie nach Wallach und Gildemeister[3]) nicht näher bestimmte Fettsäuren. Der von Schimmel & Co.[4]) isolierte Amylalkohol siedete nach der Reinigung über das Chlorcalciumanlagerungsprodukt bei 131° und bildete ein Phenylurethan (Smp. 52 bis 53°), das mit dem des technischen Isoamylalkohols keine Schmelzpunktserniedrigung gab, sodaß offenbar in dem Öl Isoamylalkohol vorkommt. Schimmel & Co. befreiten die um 140° siedenden Anteile des Öls durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte von Terpenen, wonach an dem zurückbleibenden Öl der charakteristische Geruch nach Amylacetat wahrnehmbar war.

Die über 200° siedenden Anteile des Öls sind linksdrehend und spalten bei der Destillation eine Säure (Essigsäure?) ab; sie enthalten demnach einen Ester. Nach dem Verseifen erhält man einen bei 215 bis 220° siedenden Alkohol. Wie Wallach[5]) gefunden hat, ist es kaum zweifelhaft, daß dieser Alkohol die optisch aktive Modifikation des von ihm synthetisch dargestellten Pinocarveols[6]) ist. Der durch den sauren Phthalester (Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Alkohols in ätherischer Lösung) gereinigte Alkohol hat folgende Konstanten: Sdp. 92° (12 mm), d 0,9745, $[\alpha]_D -52,45°$ (in 12,75 %iger Lösung), n_{D20} 1,49630. Die Analyse ließ keinen Zweifel darüber, daß dem Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}OH$ zukommt. Das Phenylurethan ließ sich in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine bei 94 bis 95°, der andre bei 82 bis 84° schmolz. Durch Oxydation entstand aus dem Alkohol ein Keton $C_{10}H_{14}O$, das zwei Semicarbazone lieferte (Smp. 209 bis 210° und über 300°). Das Semicarbazon vom Smp. 209 bis 210° trat als Hauptprodukt auf. Während das freie Keton $C_{10}H_{14}O$ die größte Ähnlichkeit mit dem Pinocarvon aufwies, siedete das Oxim bei 140° (20 mm) und erstarrte nach starkem Abkühlen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 47.
[2]) Bull. Soc. chim. III. 9 (1893), 429.
[3]) *Loc. cit.* 283.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 47.
[5]) Liebigs Annalen 346 (1906), 227.
[6]) *Ibidem* 221.

zu einer strahlig-kristallinischen Masse, die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als Pinocarvoxim besitzt. Vielleicht sind die Unterschiede dadurch bedingt, daß das eine Oxim aktiv, das andre inaktiv ist.

In dem Destillationsnachlauf eines Öls haben Schimmel & Co.[1]) Kristalle beobachtet, die durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und durch Umkristallisieren aus 70 %igem Alkohol in glänzenden, fast geruchlosen Nadeln vom Smp. 88,5° erhalten wurden. Sdp. 283° (755 mm); $[\alpha]_D -35°29'$ (12 %ige Lösung in Chloroform). Durch die Elementaranalyse wurden Zahlen gefunden, die für einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ stimmen. Es wurde versucht, den Alkohol mittels Essigsäureanhydrid zu acetylieren, das Reaktionsprodukt enthielt aber nur 5 % Ester, der größte Teil des Alkohols war unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff übergegangen. Zur Wasserabspaltung eignet sich am besten 90 %ige Ameisensäure. Hierbei entsteht ein Gemisch von rechts- und linksdrehenden Kohlenwasserstoffen. Durch sehr häufig wiederholte fraktionierte Destillation gelang eine Trennung zweier isomerer Sesquiterpene, die nach Behandeln mit wäßrigem Kali und Destillation über metallischem Natrium folgende Konstanten aufwiesen: I. (l-Sesquiterpen) Sdp. 102 bis 103° (6 mm), 247 bis 248° (748 mm), $d_{15°}$ 0,8956, $\alpha_D -55°48'$, $n_{D20°}$ 1,49287. II. (d-Sesquiterpen) Sdp. 265,5 bis 266° (750 mm), $d_{15°}$ 0,9236, $\alpha_D +58°40'$, $n_{D20°}$ 1,50602.

Auch bei Einwirkung andrer wasserabspaltender Mittel, wie Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, wurden beide Kohlenwasserstoffe, wenn auch in schwankenden Mengenverhältnissen, erhalten.

Der im vorstehenden beschriebene Sesquiterpenalkohol, sowie beide sich von ihm ableitenden Sesquiterpene, stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften mit keinem der bisher bekannten Isomeren überein.

F. W. Semmler und E. Tobias[2]) schlagen für diesen Alkohol den Namen Globulol vor. Er ist nach ihrer Ansicht sicherlich physikalisch und vielleicht auch chemisch verschieden vom Eudesmol; es könnten aber zwischen dem Eudesmol und dem

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 45.

[2]) Berl. Berichte 46 (1913), 2030.

Globulol ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie zwischen dem Borneol und dem Isoborneol.

Baker und Smith[1]) fanden in einem selbstdestillierten Öl (vgl. S. 262) außer Pinen, Eudesmol und ein Sesquiterpen. Das Sesquiterpen verursacht die rote Farbe, die bei der Behandlung des Öls mit Phosphorsäure auftritt.

575. Öl von Eucalyptus pulverulenta.

Zu den strauchartigen Formen gehört *Eucalyptus pulverulenta* Sims. (*E. pulvigera* A. Cunn.)[2]), dessen Verbreitung sich auf einige Stellen in Neusüdwales beschränkt. Aus den Blättern destillierten Baker und Smith[3]) 2,22 % bernsteingelbes Öl, das reich an Cineol war und geringe Mengen Pinen, nicht aber Phellandren enthielt. $d_{15°}$ 0,9236; $[\alpha]_D + 2,3°$; $n_{D16°}$ 1,4686[4]); S. Z. 1,38; E. Z. 16,98; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[5]) fanden für dieses Öl folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9217, $\alpha_D + 1° 4'$, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Die Phellandrenreaktion war äußerst schwach. Das Öl war stark cineolhaltig.

576. Öl von Eucalyptus cinerea.

Eucalyptus cinerea F. v. M.[6]), der „Argyle apple“, findet sich in Neusüdwales. Nach Baker und Smith[7]) liefern die Blätter 1 bis 1,3 % Öl, das in rektifiziertem Zustande gelb ist; es enthält 59 % Cineol, außerdem Pinen und ziemlich viel Ester. Die

[1]) Research, p. 96.

[2]) Nach Maiden (A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. III. p. 1) ist *E. pulverulenta* F. v. M. non Sims synonym mit *E. cinerea* F. v. M. Dagegen ist *E. pulverulenta* Sims synonym mit *E. rigida* Hoffmg. und *E. cordata* Lodd. non Lab.

[3]) Research, p. 98.

[4]) Smith, *loc. cit.* 44.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

[6]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. III. p. 1. Nach diesem Autor ist *E. cinerea* synonym mit *E. pulverulenta* F. v. M., *E. Stuartiana secunda* F. v. M., *E. pulverulenta* F. v. M. var. *lanceolata* Howitt und *E. Stuartiana* var. *cordata* Baker et Smith.

[7]) Research, p. 100, 251.

Eigenschaften des Rohproduktes sind: $d_{15°}$ 0,9113 bis 0,9225, $[\alpha]_D + 2,7$ bis $+ 4,46°$, $n_{D16°}$ 1,4706[1]), S. Z. 1,4, E. Z. 14,4 bis 22,6. Im Destillationswasser wiesen Baker und Smith Essigsäure nach.

577. Öl von Eucalyptus Stuartiana.

Der „Apple of Victoria" genannte *Eucalyptus Stuartiana* F. v. M. wächst in Victoria. Seine Blätter liefern 0,394 % Öl, das 53 % Cineol, sowie Pinen und Ester, aber kein Phellandren enthält. $d_{15°}$ 0,916; $[\alpha]_D + 5,24°$; $n_{D16°}$ 1,4790[2]); V. Z. 14,2; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols[3]). Nach Wilkinson[4]) hat das Öl die Eigenschaften: d 0,917 bis 0,932, $[\alpha]_D - 7$ bis $- 16°$.

578. Öl von Eucalyptus Stuartiana var. cordata.

Das Öl des über Victoria verbreiteten *Eucalyptus Stuartiana* var. *cordata* Baker et Smith[5]) (*E. pulverulenta* var. *lanceolata* A. W. H.) zeigt nach Baker und Smith[6]) große Ähnlichkeit mit dem von *E. cinerea*. Die Ausbeute beträgt 1,13 %. Es enthält nicht so viel Cineol wie das vorige Öl. $d_{15°}$ 0,934; V. Z. 35,2; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

579. Öl von Eucalyptus Morrisii.

Wie Baker und Smith[7]) berichten, eignet sich der strauchartige, auf steinigem Boden wachsende *Eucalyptus Morrisii* R. T. Baker („Grey mallee") gut zur Ölgewinnung, denn das in einer Ausbeute von 1,613 und 1,69 % erhaltene Produkt besteht zu 58 bis 63 % aus Cineol. Es enthält ferner d-Pinen, aber kein Phellandren. $d_{15°}$ 0,9097 und 0,9164, $[\alpha]_D + 4,1$ und $+ 6,7°$, $n_{D16°}$ 1,4693[1]), S. Z. 2,4, E. Z. 5,7, löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

[1]) Smith, *loc. cit.* 44.
[2]) *Ibidem* 45.
[3]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 198.
[4]) Research, p. 103.
[5]) Nach Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. III. p. 1 ist diese Art synonym mit *E. cinerea* F. v. M.
[6]) Research, p. 105.
[7]) *Ibidem*, p. 105. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 312; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 23.

580. Öl von Eucalyptus Smithii.

Eins der cineolreichsten Öle ist das von *Eucalyptus Smithii* R. T. B. („White top"; „Gully ash"; „White ironbark"), einer in Neusüdwales und vielleicht auch in Victoria vorkommenden Art. Baker und Smith[1]) destillierten das hellrötlichgelbe Öl in einer Ausbeute von 1,14 bis 1,78 %. Der Cineolgehalt beträgt ca. 70 %. Die übrigen Bestandteile sind d-Pinen und wenig Eudesmol. Die von Baker und Smith für dieses Produkt bestimmten Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,915 bis 0,9158, $[\alpha]_D + 5{,}35$ bis $+ 6{,}72°$, $n_{D16°}$ 1,4706[2]), S. Z. 1,6, E. Z. 0,8, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl der Jugendblätter („Sucker leaves" siehe S. 244) ist praktisch mit dem der alten Blätter identisch. In dem Destillationswasser dieses Öls wiesen Baker und Smith Essigsäure (Bariumsalz) nach.

An aus Australien bezogenen Ölen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften beobachtet: $d_{15°}$ 0,9166 bis 0,9249, $\alpha_D + 0°24'$ bis $+ 4°5'$, $n_{D20°}$ 1,46130, löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.; es wurde bis 80 % Cineol gefunden. Die Phellandrenreaktion fiel negativ oder nur schwach aus.

581. Öl von Eucalyptus sideroxylon.

Eucalyptus sideroxylon A. Cunn. (*E. Leucoxylon* F. v. M. part.; „Red flowering ironbark") kommt in Neusüdwales und Victoria vor. Sein Öl beschreiben Baker und Smith[3]) als eine rötlichgelbe Flüssigkeit, die 57 bis 60 % Cineol, ferner nur Pinen und in untergeordneter Menge ein Sesquiterpen und einen Aldehyd enthält. Die Ausbeute beträgt 0,743 %. $d_{15°}$ 0,9189 bis 0,9227; $[\alpha]_D + 1{,}52$ bis $+ 3{,}48°$; $n_{D16°}$ 1,4725[2]); S. Z. 1,1; E. Z. 1,4; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

[1]) Research, p. 107, 251. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1899, 292; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 24. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 76.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Research, p. 111. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 82.

Ob die von Bosisto[1]) und von Wilkinson[2]) schon früher erwähnten, als von *E. Leucoxylon* stammenden Öle wirklich von *Eucalyptus sideroxylon* herrühren, ist unsicher.

582. Öl von Eucalyptus salmonophloia.

Zu dieser Gruppe gehört auch das Öl von *Eucalyptus salmonophloia* F. v. M. („Salmon bark gum"), einem der Charakterbäume Westaustraliens[3]), das Baker und Smith[4]) vor einigen Jahren in einer Ausbeute von 1,44 % destilliert haben. Es besteht überwiegend aus Cineol und Pinen und enthält auch Aromadendral. $d_{15°}$ 0,9076; $\alpha_D + 6,3°$; $n_{D16°}$ 1,4738; E. Z. 4,97; löslich in 3½ Vol. 70 %igen Alkohols.

583. Öl von Eucalyptus cordata.

Das Vorkommen von *Eucalyptus cordata* Labill.[5]) beschränkt sich nach Baker und Smith[6]) auf Tasmanien. Aus den Blättern wurden 2,32 % Öl erhalten. d 0,9138; $\alpha_D + 9,3°$; $n_{D16°}$ 1,4695[7]); S. Z. 2,76; E. Z. 12,09; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht hauptsächlich aus Cineol und enthält außerdem Pinen, aber kein Phellandren.

584. Öl von Eucalyptus Muelleri.

Nach der Zusammensetzung des Öls zu urteilen, gehört *Eucalyptus Muelleri* T. B. Moore[8]) zu dieser Gruppe. Diese tasmanische Art ist mit *Eucalyptus vernicosa* nahe verwandt und wird „Brown gum" genannt. Die Ölausbeute beträgt 1,28 %. $d_{15°}$ 0,9096; $\alpha_D + 10,4°$; $n_{D24°}$ 1,4629; V. Z. 15,3; lösl. in 4 Vol.

[1]) Maiden, The useful native plants of Australia, p. 270.

[2]) Proceed. Royal Soc. of Victoria, 1893, 198.

[3]) Siehe L. Diels, Die Pflanzenwelt von Westaustralien, Leipzig 1906, S. 266.

[4]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 375; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 23. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 217.

[5]) Vgl. Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 282.

[6]) Research, p. 209.

[7]) Smith, *loc. cit.* 44.

[8]) Baker und Smith, A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 23; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 52.

70 %igem Alkohol. Das Öl enthält 60 % Cineol und viel Pinen sowie Geranylacetat, aber kein Phellandren.

585. Öl von Eucalyptus Perriniana.

Gleichfalls zu dieser Gruppe gehört vielleicht das Öl des in Tasmanien wachsenden *Eucalyptus Perriniana* Baker et Smith, das von Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 1 % gewonnen wurde. Es hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9119, $\alpha_D + 8,9°$, $n_{D15°}$ 1,4651, V. Z. 10,3, lösl. im doppelten Vol. 70 %igem Alkohol. Der Cineolgehalt beträgt 68 %. Ferner enthält das Öl viel Pinen sowie ein Sesquiterpen.

586. Öl von Eucalyptus unialata.

Eucalyptus unialata Baker et Smith *(E. viminalis* var. *macrocarpa)* ist in Tasmanien einheimisch. Baker und Smith[2]) gewannen das Öl in einer Ausbeute von 0,897 %; $d_{15°}$ 0,9179; $\alpha_D + 3,1°$; $n_{D18°}$ 1,4690; V. Z. 11,1; lösl. in 1¾ Vol. 70 %igem Alkohol; auf Zusatz von 10 Volumen trübt sich die Mischung. Von Bestandteilen geben die Autoren an: 62 % Cineol (Resorcinmethode), d-Pinen und ein Sesquiterpen.

587. Öl von Eucalyptus urnigera.

Der „Urn gum" genannte *Eucalyptus urnigera* Hook. f. liefert ein etwa 63 % Cineol, d-Pinen und Geranylacetat enthaltendes Öl (Ausbeute 1,13 %)[3]) von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9088, $\alpha_D + 11,8°$, $n_{D23°}$ 1,4638, V. Z. 18,3, lösl. in 5 Vol. 70 %igem Alkohol.

588. Öl von Eucalyptus vernicosa.

Eucalyptus vernicosa Hook. f. bewohnt Tasmanien. Das Öl haben Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,807 % gewonnen; $d_{15°}$ 0,9038; $\alpha_D + 11,3°$; $n_{D18°}$ 1,4651; V. Z. 5,9; lösl. im gleichen Vol. 80 %igem Alkohol. Das Öl enthält 59 % Cineol und viel d-Pinen.

---

[1]) Baker und Smith, A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 25.

[2]) *Ibidem* 38.

[3]) *Ibidem* 40.

[4]) *Ibidem* 42.

589. Öl von Eucalyptus Rodwayi.

In Tasmanien kommt der „Apple-scented gum" oder „Black gum", *Eucalyptus Rodwayi* Baker et Smith, vor[1]). Das Öl (Ausbeute 0,482 %) enthält mehr als 60 % Cineol (Resorcinmethode), ferner d-α-Pinen und ein Sesquiterpen. Die Konstanten des Öls sind: $d_{15°}$ 0,9075, α_D + 10,6°, $n_{D24°}$ 1,4653, V. Z. 3,96, lösl. in 6 Vol. 70 %igem Alkohol.

Gruppe IIIb.

Öle, die mehr als 40 % Cineol enthalten, in denen weniger Pinen vorkommt, die aber Aromadendral enthalten.

590. Öl von Eucalyptus Cambagei.

In den zentralen Distrikten von Neusüdwales und in Victoria kommt der „Bundy" oder „Bastard box" genannte *Eucalyptus Cambagei* Deane et Maiden (*E. elaeophora* F. v. M.; *E. goniocalyx* F. v. M. var. *pallens* Benth.)[2]) vor. Die Blätter enthalten nach Baker und Smith[3]) 0,829 bis 0,835 % Öl, das im Rohzustand von rötlich orangebrauner Farbe ist und, neben viel Cineol, Pinen, Aromadendral und Eudesmol, aber kein Phellandren enthält; $d_{15°}$ 0,9191 bis 0,9208; $[\alpha]_D$ — 0,75 bis + 6,16°; $n_{D16°}$ 1,4720[4]); S. Z. 3,4; E. Z. 4,2 bis 5,37.

591. Öl von Eucalyptus polybractea.

Eucalyptus polybractea R. T. Baker („Blue mallee"; „Silverleaf mallee")[5]), ein „Mallee"-strauch[6]), ist im Binnenlande von Neusüdwales heimisch. Er bildet mit *E. dumosa* die „Blue mallee" des sog. „Whipstickscrubs", einer trostlosen, mit niedrigen

[1]) Baker und Smith, *ibidem* 53.

[2]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus. Vol. II. p. 275.

[3]) Research, p. 113.

[4]) Smith, *loc. cit.* 44.

[5]) Perfum. Record 5 (1914), 22.

[6]) Siehe S. 253.

Eucalypten bedeckten Gegend in Bendigo (Victoria), wo er im Großen destilliert wird[1]. Das schwach gelb gefärbte Öl wird nach Baker und Smith[2] in einer Ausbeute von 1,35 % gewonnen. Es wird in letzter Zeit in Australien in größeren Mengen dargestellt[1] und soll sich für bestimmte Zwecke vorzüglich eignen[3]. Es ist sehr cineolreich. Pinen und Aromadendral sind nur in geringer Menge nachweisbar. $d_{15°}$ 0,9143; $[\alpha]_D$ — 2,13°; $n_{D16°}$ 1,4692 bis 1,4736[4]; S. Z. 0,99; E. Z. 3,51; löslich in 1½ Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[5] fanden bei einem vom technologischen Museum in Sydney erhaltenen Öl: $d_{15°}$ 0,9193, α_D —1°3′, $n_{D20°}$ 1,46743, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr tritt Opalescenz ein. Die Phellandrenreaktion fiel negativ aus. An Handelspräparaten beobachtete die Firma: $d_{15°}$ 0,9282 bis 0,9301, α_D + 0°10′ bis + 0°41′, $n_{D20°}$ 1,45921 bis 1,46111, löslich in 4 Vol. 60 %igen und in 1,6 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Der Cineolgehalt betrug 85 bis 94 %, der Erstarrungspunkt wurde einmal zu —3,8° gefunden.

Ein von J. C. Umney und C. T. Bennett[6] untersuchtes Öl von *Eucalyptus polybractea* (d 0,929; α_D ± 0°; Cineolgehalt 79 bis 80 %, nach der Phosphorsäuremethode bestimmt) war nach E. M. Holmes[7] kein normales Destillat. Auch Schimmel & Co.[5] sind dieser Ansicht.

592. Öl von Eucalyptus dumosa.

Im trocknen Binnenlande von Neusüdwales, Südaustralien und Victoria kommt *Eucalyptus dumosa* A. Cunn.[8] („Bull mallee")

---

[1]) Bendigo advertiser vom März 1913; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 50.

[2]) Research, p. 116. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 692; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 29.

[4]) Smith, *loc. cit.* 45.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 29.

[6]) Pharmaceutical Journ. **74** (1905), 143.

[7]) *Ibidem* 211.

[8]) Nach Maiden (A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 97) ist *Eucalyptus dumosa* A. Cunn. synonym mit *E. incrassata* Labill. var. *dumosa* A. Cunn.

vor. Sein Öl beschreiben Baker und Smith[1]) als ein bernsteingelbes Produkt, das in einer Ausbeute von 1 % erhalten wird. Es ist cineolreich, enthält Pinen und Aromadendral, aber kein Phellandren. $d_{15°}$ 0,9016 bis 0,9151; $[\alpha]_D$ + 2,44 bis + 6,34°; $n_{D16°}$ 1,4760[2]); S. Z. 0,63; E. Z. 2,3; löslich in 1¾ Vol. 70 %igen Alkohols. Schimmel & Co. bestimmten an Handelspräparaten: $d_{15°}$ 0,9211 bis 0,9279, α_D + 9° 26′ bis — 5° 13′, löslich in 1,5 bis 2,4 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Keine Phellandrenreaktion.

593. Öl von Eucalyptus oleosa.

Eucalyptus oleosa F. v. M. (*E. socialis* F. v. M.; *E. turbinata* Behr.) gehört zu den strauchartigen Eucalypten. Er bewohnt Queensland, Victoria, Westaustralien und das westliche Binnenland von Neusüdwales, wo er „Red" oder „Water mallee" genannt wird. Das Öl (Ausbeute 1,064 %) bildet nach Baker und Smith[3]) eine rötlich orangebraune Flüssigkeit und besteht in der Hauptsache aus Cineol. Pinen, Aromadendral und ein Sesquiterpen sind die übrigen Bestandteile. Beim Stehen setzt sich aus dem Öl eine feste Substanz ab. $d_{15°}$ 0,925; $[\alpha]_D$ — 1,62°; $n_{D16°}$ 1,4746[4]); S. Z. 3,4; E. Z. 1,5; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Ein von Schimmel & Co. untersuchtes, angeblich von *Eucalyptus oleosa* stammendes Muster zeigte folgendes Verhalten: $d_{15°}$ 0,9172, α_D + 0° 3′, löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

594. Öl von Eucalyptus cneorifolia[5]).

Das Öl dieser auf der Känguru-Insel wachsenden, strauchartigen *Eucalyptus*-Art ist schon vor vielen Jahren auf dem Markt erschienen. Eine Firma in Adelaide, die es in den Handel brachte, hatte es zuerst als von *Eucalyptus oleosa* abstammend bezeichnet. Dies hatte seinen Grund darin, daß *E. cneorifolia* DC. früher als Varietät von *E. oleosa* angesehen wurde[6]). d 0,899 bis 0,923;

---

[1]) Research, p. 117. Siehe auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 26.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Research, p. 118. — Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 165.

[4]) Smith, *loc. cit.* 44.

[5]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 127.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 44.

$[\alpha]_D$ — 4 bis — 14°; $n_{D16°}$ 1,4747[1])[2]). Baker und Smith[3]) geben folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,9287, $[\alpha]_D$ — 5,82°, V. Z. 16, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl war sehr cineolreich und enthielt außerdem Aromadendral und ein Sesquiterpen. Weder Pinen noch Phellandren waren nachweisbar.

Zwei der Firma Schimmel & Co. bemusterte Destillate dieser Art, ein rohes und ein rektifiziertes Produkt, verhielten sich folgendermaßen[4]):

	Farbe	$d_{15°}$	α_D	lösl. in 70 %ig. Alk.
Rohöl	hellbraun	0,9192	— 7° 25′	3,5 Vol. u. m.
Rekt. Öl	gelb	0,9196	— 2° 37′	2,5 Vol. u. m.

Beide Öle waren frei von Phellandren. Der Eucalyptolgehalt, der mit Hilfe der festen Resorcinverbindung ermittelt wurde, betrug bei dem Rohöl nur 41 %, bei dem rektifizierten aber 64 %.

595. Öl von Eucalyptus stricta.

Eucalyptus stricta Sieb. (*E. microphylla* A. Cunn., part.; *E. Cunninghamii* G. Don., part.) gehört ebenfalls zu den strauchartigen Eucalypten. Er bewohnt einen Teil von Neusüdwales. Das Öl wurde von Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 0,49 % destilliert. Es enthält sehr viel Cineol sowie Pinen und Eudesmol. $d_{15°}$ 0,9246; $[\alpha]_D$ — 3,8°; $n_{D16°}$ 1,4711[1]); S. Z. 0,8; E. Z. 1,7; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

Gruppe IIIc.

Öle mit mehr als 40 % Cineol, die Phellandren enthalten.

596. Öl von Eucalyptus melliodora.

Eine das Tafelland von Queensland bis Victoria bewohnende Art ist *Eucalyptus melliodora* A. Cunn. („Yellow box"). Sein Öl

[1]) Smith, *loc. cit.* 44.
[2]) Wilkinson, Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.
[3]) Research, p. 120, 219.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 51.
[5]) Research, p. 121.

(Ausbeute 0,866 %) besteht nach Baker und Smith[1]) ausschließlich aus Cineol und Pinen und einer kleinen Menge Phellandren. $d_{15°}$ 0,9019 bis 0,9046; $[\alpha]_D$ + 5,36 bis + 7,87°; $n_{D16°}$ 1,4706[2]); V. Z. 7,21 bis 21,96; lösl. in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

Schimmel & Co. geben für ein angeblich von *Eucalyptus melliodora* stammendes Öl folgende Daten an: $d_{15°}$ 0,9222, α_D + 6° 50′, $n_{D19°}$ 1,46110, lösl. in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

597. Öl von Eucalyptus ovalifolia var. lanceolata.

Der an einigen Stellen im Gebirge von Neusüdwales wachsende *Eucalyptus ovalifolia* R. T. Baker var. *lanceolata* Baker et Smith liefert 0,58 % bernsteingelbes Öl[3]), das in der Hauptsache aus Cineol, Pinen und Phellandren besteht: $d_{15°}$ 0,9083, $[\alpha]_D$ — 4,7°, $n_{D16°}$ 1,4711[2]), S. Z. 0,84, E. Z. 3,03, lösl. in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

598. Öl von Eucalyptus Risdoni.

Im Süden Tasmaniens wächst der „Risdon" oder „Drooping gum" und „Blue peppermint" genannte *Eucalyptus Risdoni* Hook. f., dessen Öl nach Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 1,35 % gewonnen wird. Das Rohöl hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9045 bis 0,9079, α_D — 0,33 bis — 14,6°, V. Z. 21,1 bis 23,8, $n_{D16°}$ 1,4733[5]). Es enthält ca. 55 bis 58 % Cineol (Resorcinmethode) und wenig Phellandren. Nach dem Geruch zu urteilen, sind Piperiton und Amylacetat in dem Öl anwesend.

Unter der Bezeichnung Öl von *Eucalyptus Risdonia* wurde 1894 ein angenehm und mild riechendes Eucalyptusöl in London eingeführt. d 0,915 bis 0,916; α_D — 4° 49′. Es enthielt Cineol und Phellandren[6]).

---

[1]) Research, p. 122. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 135. — Baker u. Smith, Chemist and Druggist 57 (1900), 294. Siehe auch Parry, *ibidem* 58 (1901), 588; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 23.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Baker u. Smith, Research, p. 124.

[4]) Research, p. 208. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 35. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 172.

[5]) Smith, *loc. cit.* 44.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 29.

599. Öl von Eucalyptus Gunnii.

Eucalyptus Gunnii Hook. f. („Cider tree; Cider gum") wächst in Tasmanien. Baker und Smith[1]) beschreiben das Rohöl (Ausbeute 0,387 %) als eine dunkelrote Flüssigkeit von der Dichte 0,9014 bei 15°. $\alpha_D + 1,5°$; $n_{D18°}$ 1,4752; V. Z. 6,7; lösl. in 4 Vol. 80 %igem Alkohol. Es enthält 41 % Cineol, ferner d-Pinen, l-Phellandren sowie nicht näher charakterisierte Ester und Sesquiterpene.

600. Öl von Eucalyptus linearis.

Eucalyptus linearis A. Cunn., der „White peppermint", wächst in Tasmanien. Baker und Smith[2]) destillierten sein Öl in einer Ausbeute von 1,1 bis 1,8 %. Es ist hauptsächlich aus Cineol (ca. 50 %) und l-Phellandren zusammengesetzt und enthält außerdem noch Piperiton und ein Sesquiterpen. Das Öl dieser Art zeigt große Ähnlichkeit mit dem von *Eucalyptus amygdalina* var. *Australiana*.

Gruppe IV.

Öle mit nicht mehr als 30 % Cineol, die, bei Abwesenheit von Phellandren, hauptsächlich aus Cineol, Pinen und Aromadendral bestehen.

601. Öl von Eucalyptus tereticornis.

Eucalyptus tereticornis Smith („Red gum" oder „Blue gum") bewohnt einen großen Teil des östlichen Australiens. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[3]) 0,482 %, das orangebraune Rohprodukt riecht deutlich nach Aromadendral. Phellandren kommt in dem Öl nicht vor, wohl aber eine kleine Menge Pinen. Der Cineolgehalt betrug weniger als 5 %. Außer

[1]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 17; Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1913, 52.

[2]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 19; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 52.

[3]) Research, p. 126.

Aromadendral enthält das Produkt ziemlich viel Sesquiterpen. $d_{15°}$ 0,9218; $[\alpha]_D$ —10,2°; $n_{D16°}$ 1,4934[1]); V. Z. 26,7; lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[2]) haben seinerzeit das Öl von *Eucalyptus tereticornis* als ein cineolfreies Produkt beschrieben, was aber mit den obigen Angaben in Widerspruch steht.

Über das Öl von *Eucalyptus tereticornis* var. *linearis* siehe S. 255.

602. Öl von Eucalyptus punctata var. didyma.

Die var. *didyma* Baker et Smith von *Eucalyptus punctata* DC. ist über Neusüdwales weit verbreitet. Baker und Smith[3]) gewannen das Öl in einer Ausbeute von 0,18 bis 0,37 %. Es enthält 10 bis 20 % Cineol, ferner Aromadendral und ein wenig Pinen. $d_{15°}$ 0,9033 bis 0,907; $[\alpha]_D$ —4,63 bis —6,53°; $n_{D16°}$ 1,4868[1]); lösl. in 7 Vol. 70 %igen und in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

603. Öl von Eucalyptus gracilis.

Schon vor vielen Jahren erwähnte Wilkinson[4]) das Öl von *Eucalyptus gracilis* F. v. M.[5]), einem über einen großen Teil des australischen Festlandes verbreiteten „Mallee“strauch. Baker und Smith[6]) erhielten aus den Blättern 0,901 % bernsteingelbes Öl, das aus einem Gemisch von Cineol, d-Pinen und Aromadendral bestand. $d_{15°}$ 0,9098; $[\alpha]_D$ +1,48°; $n_{D16°}$ 1,4771[7]); S. Z. 3; E. Z. 3,1; lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Wilkinson[4]) gibt für das Öl an: d 0,909, $[\alpha]_D$ +9,3°.

Beim Aufbewahren im Dunkeln oder am Tageslicht setzt sich aus diesem Öl ein fester Körper ab, eine Erscheinung, die auch bei den Ölen von *Eucalyptus punctata, E. Cambagei,*

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 46.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[3]) Research, p. 127.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 197.

[5]) Nach Maiden (A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 79) ist *E. gracilis* synonym mit *E. calycogona* Turcz. var. *celastroides* Maiden.

[6]) Research, p. 129.

[7]) Smith, *loc. cit.* 45.

E. dumosa, E. Globulus, E. goniocalyx, E. hemilampra, E. intertexta, E. maculosa, E. oleosa, E. pendula, E. populifolia, E. quadrangulata und *E. resinifera* beobachtet wurde. Der weiße Niederschlag ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform, unlöslich. Über die Zusammensetzung des Körpers, der wahrscheinlich durch Zersetzung eines den genannten Ölen gemeinsamen Bestandteils entsteht, ist noch nichts bekannt.

604. Öl von Eucalyptus viridis.

Das Öl des „Mallee"strauches *Eucalyptus viridis* R.T. Baker[1]) wird von Baker[2]) und von diesem in Gemeinschaft mit Smith[3]) als eine orangebraune Flüssigkeit beschrieben, die in einer Ausbeute von 1,06 % gewonnen wurde. Die Art bewohnt einen Teil von Neusüdwales, wo sie „Green", „Red" oder „Brown mallee" genannt wird. Das Öl besteht aus Cineol (weniger als 10 %), l-Pinen und Aromadendral. Phellandren war nicht anwesend. $d_{15°}$ 0,9006; $[\alpha]_D$ — 8,9°; $n_{D16°}$ 1,4828[4]); S. Z. 2,76; E. Z. 2,97; lösl. in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

605. Öl von Eucalyptus Woollsiana.

Eucalyptus Woollsiana R. T. Baker, ein „Mallee box", wächst an einigen Stellen in Neusüdwales. Das Öl destillierten Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 0,44 bis 0,52 %. Es enthält sehr wenig Cineol und kein Phellandren, wohl aber Pinen und Aromadendral. $d_{15°}$ 0,8890 bis 0,9051; $[\alpha]_D$ — 10,65 bis — 17,66°; $n_{D16°}$ 1,4895[4]); S. Z. 2,2; E. Z. 6,9; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Nach Maiden (A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 45) ist *E. viridis* synonym mit *E. acacioides* A. Cunn. und mit *E. odorata* Behr var. *linearis* Maiden.

[2]) Proceed. Linnean Soc. of N. S.W. **1900**, 316; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 23.

[3]) Research, p. 131.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

[5]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 684; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30. — Research, p. 132.

606. Öl von Eucalyptus albens.

Der „White box" genannte *Eucalyptus albens* Miq.[1]) bewohnt Victoria und einen Teil von Neusüdwales. Baker und Smith[2]) erhielten aus den Blättern 0,1 % Öl, das ziemlich viel Cineol und ferner Aromadendral, aber kein Phellandren enthielt. $d_{15°}$ 0,9044; $[\alpha]_D$ — 7,2°; $n_{D16°}$ 1,4836[3]); S. Z. 3,3; E. Z. 5,2; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

607. Öl von Eucalyptus hemiphloia.

Eucalyptus hemiphloia F. v. M.[4]) („Box") ist im östlichen Südaustralien, in Victoria, Neusüdwales und im südlichen Queensland eine häufige Erscheinung. Das rotbraune Öl enthält nach Schimmel & Co.[5]) viel Cineol und große Mengen Cuminaldehyd. Baker und Smith[6]) führen als Bestandteile Cineol, Pinen und Aromadendral auf und geben folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,9117, $[\alpha]_D$ — 7,46°, $n_{D16°}$ 1,4910[3]), S. Z. 1,81, E. Z. 4, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 0,57 %.

Aus diesem Öl sowie aus dem von *Eucalyptus salubris* haben Baker und Smith[7]) einen anscheinend noch unbekannten Aldehyd gewonnen, der, anknüpfend an die von W. Anderson gebrauchte Bezeichnung *Aromadendron* für die Gattung *Eucalyptus*, Aromadendral genannt wurde. Die zuerst aufgestellte Formel $C_{10}H_{14}O$ haben sie später durch die Formel $C_9H_{12}O$ ersetzt. Sie isolierten den Körper nach Entfernung der unter 195° siedenden Anteile durch Ausschütteln des Öls mit Bisulfitlösung. Er bildet eine gelbliche, leicht bewegliche, nicht unangenehm, aber

---

[1]) Maiden (A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 20) betrachtet *E. albens* als eine Varietät von *E. hemiphloia* und nennt ihn *E. hemiphloia* F. v. M. var. *albens* F. v. M.

[2]) Research, p. 134.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 14.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[6]) Research, p. 136.

[7]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 34 (1900), 1; Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 29; Oktober 1901, 24. — Research, p. 218. — Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 382.

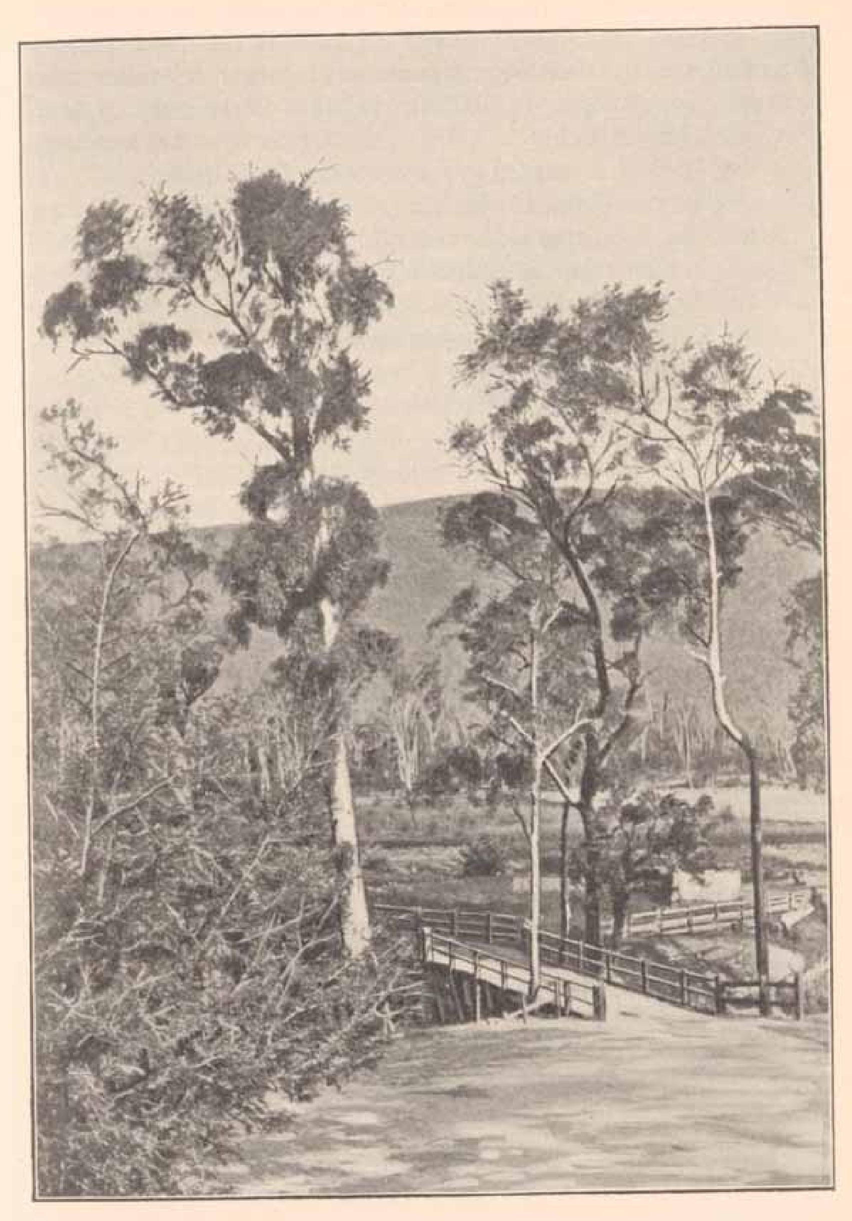


Fig. 21. Eucalyptusgruppe am Fuß der „Blauen Berge“ (Australien).

etwas aromatischer als Cuminaldehyd riechende Flüssigkeit vom Sdp. 210 bis 215°; $d_{15°}$ 0,9478; $[\alpha]_{D22°}$ —49,19° (aus Öl von *E. hemiphloia*); und Sdp. 218 bis 219° (unter teilweiser Zersetzung); $d_{16°}$ 0,9576; $d_{22°}$ 0,9533; $[\alpha]_{D22°}$ —90,43°; $n_{D16°}$ 1,5141; Mol.-Refr. gef. 42,76, ber. f. $C_9H_{12}O/\overline{_3}$ 42,53 (aus Öl von *E. salubris*).

Von Derivaten wurden dargestellt das Oxim (Smp. 86°), das Phenylhydrazon (Smp. 104 bis 105°, wenn in essigsaurer Lösung bereitet; das in alkoholischer oder in Petrolätherlösung bereitete Phenylhydrazon schmolz etwas höher, war aber wenig beständig) und die Naphthocinchoninsäure (Smp. 245 bis 246°).

Die Verbindung lagert leicht Brom an unter Bildung eines flüssigen Dibromids ($d_{22°}$ 1,4302), das beim Erhitzen Bromwasserstoff abspaltet, wobei wahrscheinlich ein Monobromid entsteht.

Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde das Aromadendral in eine ungesättigte, einbasische Säure (Aromadendrinsäure, $C_9H_{12}O_2$) übergeführt. Die bei 105 bis 110° getrocknete Säure schmolz zwischen 137 und 138°, wobei gleichzeitig geringe Sublimation zu beobachten war; die lufttrocknen Kristalle schmolzen niedriger, zeigten aber keinen konstanten Schmelzpunkt. Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Behandelt man den Aldehyd mit alkalischer Permanganatlösung, so tritt unter beträchtlicher Erwärmung eine ziemlich energische Reaktion ein; eins der dabei gebildeten Oxydationsprodukte ist nach Ansicht von Smith wahrscheinlich Cineol (?), ein andres ist eine Säure vom Smp. 259 bis 260°, die beim Erhitzen in ihr bei 152° schmelzendes Anhydrid übergeht und die daher nicht mit Cineolsäure identisch ist.

Nach C. Hall[1]) hat Aromadendral eine stark antiseptische Wirkung.

Die Beobachtung, daß die aus verschiedenen Eucalyptusölen isolierten Aldehyde voneinander stark abweichende Drehungen zeigten, führten Baker und Smith zu der Ansicht, daß das Aromadendral in beiden optischen Modifikationen vorkommt, was u. a. auch aus der Ähnlichkeit der Oxime, Hydrazone und Naphthocinchoninsäuren der verschieden drehenden Aromadendrale

---

[1]) On Eucalyptus oils, especially in relation to their bactericidal power. Parramatta 1904, S. 16; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 33.

gefolgert wird. Andrerseits halten es die Verfasser aber auch für möglich, daß in einigen Fällen, wie beispielsweise bei dem Öl von *E. hemiphloia,* Cuminaldehyd vorkommt, was nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.[1]) übrigens zweifellos der Fall ist.

Schimmel & Co. gewannen aus einem australischen Eucalyptusöl (vielleicht von *E. odorata*) durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung 0,25 % eines Aldehyds, der sich bei der genaueren Prüfung als Cuminaldehyd erwies. Da sich die Bisulfitverbindung infolge ihrer schleimigen Beschaffenheit mittels Alkohol und Äther sehr schwer reinigen ließ, wurde sie in Wasser gelöst und durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther gereinigt. Der aus dieser Lösung freigemachte und mit Wasserdampf übergetriebene Aldehyd destillierte zwischen 50 (17 mm) und 85° (5 mm), davon ein erheblicher Teil bei 80,5 bis 85° (5 mm). Dieser Anteil war fast farblos und roch ganz wie Cuminaldehyd. Eine bei 82,5 bis 84° (5 mm) übergehende Fraktion hatte folgende physikalische Eigenschaften: Sdp. 228 bis 238°, $d_{15°}$ 0,9828, $\alpha_D \pm 0°$. Ganz auffällig war an ihr die Eigenschaft, sich in kurzer Zeit an der Luft zu oxydieren. In essigsaurer Lösung bildete der Aldehyd ein Semicarbazon vom Smp. 202 bis 207°. Das Phenylhydrazon schmolz bei 126 bis 127° (aus Ligroin), das Oxim bei 58°. Durch Oxydation mittels Permanganat bildete sich Cuminsäure, Smp. 116 bis 117°. Ein Gemenge von Cuminsäure mit dieser Säure schmolz ebenda. Nach diesen Resultaten dürfte mithin kein Zweifel herrschen, daß der Aldehyd Cuminaldehyd war.

608. Öl von Eucalyptus Rudderi.

Zu dieser Gruppe gehört auch *Eucalyptus Rudderi* Maiden („Red gum")[2]), eine Neusüdwales bewohnende Art, über deren Öl Baker und Smith[3]) berichten. Das in einer Ausbeute von 0,3 % aus frischen Blättern und Zweigspitzen gewonnene Rohöl hat den charakteristischen Geruch der „Box"-Öle und einen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 28. — Siehe auch Öl von *Eucalyptus odorata,* S. 310; Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 19.

[2]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 118.

[3]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1906, 714; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 56.

Nebengeruch nach Aromadendral; seine Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,942, α_D —8,5°, $n_{D20°}$ 1,4898, löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols (Gewichtsprozente). Das Öl enthält nur kleine Mengen Cineol (etwa 5%) und so gut wie kein Pinen. Die Linksdrehung des Öls scheint durch Aromadendral veranlaßt zu sein. Phellandren fehlt.

Gruppe V.

Öle, die aus Pinen, Cineol und Phellandren bestehen und in denen nicht mehr als 30% Cineol enthalten sind.

609. Öl von Eucalyptus viminalis.

Eucalyptus viminalis Labill. („Manna" oder „White gum") wird vielleicht am höchsten von allen Eucalypten, es sind Bäume von über 300 Fuß gemessen worden. Die Art ist über Neusüdwales, Südaustralien, Victoria und Tasmanien verbreitet. Die Blätter lieferten Baker und Smith[1]) 0,35 bis 0,74% Öl, das sehr dunkel gefärbt war und aus Cineol (50%; Resorcinmethode), Phellandren, Aromadendren und d-Pinen bestand: $d_{15°}$ 0,9044 bis 0,9162, α_D + 3,96 bis + 4,2°, $n_{D16°}$ 1,4855[2]), $n_{D19°}$ 1,4711, V. Z. 9,5, lösl. im gleichen Vol. 80%igen Alkohols.

Ein von Wittstein und Müller[3]) beschriebenes Öl von *E. viminalis* (ohne Autornamen) war so verschieden von dem eben angeführten, daß es unmöglich von derselben Pflanze abstammen kann. Der Geruch war unangenehm; es hatte das spez. Gewicht 0,921 und siedete zwischen 159 und 182°.

610. Öl von Eucalyptus rostrata.

Der aus Australien stammende und dort an den Ufern des Murray, Lachlan und Murrumbidgee vorkommende *Eucalyptus rostrata* Schlecht. („Murray red gum") wird vielfach in Südfrankreich, in Deutsch-Südwestafrika[4]) sowie auch in Algerien

[1]) Research, p. 137, 246. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 43.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) Maiden, The useful native plants of Australia, p. 275.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 47.

angepflanzt, wo er der Hitze besser widerstehen soll als *Eucalyptus Globulus*. Die Ausbeute aus frischen Blättern beträgt nach Maiden[1]) nur 0,1 %, nach Baker und Smith[2]) 0,137 bis 0,4 %. d 0,912 bis 0,925; α_D — 1° 8′ bis — 13°[3]); $d_{15°}$ 0,8953 bis 0,9065; $[\alpha]_D$ — 13,05 bis — 16,98°; $n_{D16°}$ 1,4896[4]); lösl. in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Schimmel & Co. fanden bei mehreren Handelsölen $d_{15°}$ 0,9215 bis 0,9288, α_D — 0° 6′ bis — 2° 58′, lösl. in 2 bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Sämtliche von Schimmel & Co. untersuchten Öle waren phellandrenfrei. Ein von derselben Firma aus Algerien bezogenes Öl[5]) roch stark nach Valeraldehyd und enthielt große Mengen Cineol. Baker und Smith[2]) erwähnen als Bestandteile Cineol und Aromadendral. Phellandren ist nicht immer im Öl nachweisbar, sein Vorkommen scheint von der Jahreszeit abhängig zu sein.

611. Öl von Eucalyptus ovalifolia.

Eucalyptus ovalifolia R. T. Baker bewohnt einen Teil von Neusüdwales. Die Blätter liefern 0,27 % Öl, das viel Phellandren, ziemlich viel Sesquiterpen und nur wenig Pinen und Cineol enthält. Baker und Smith[6]) konnten in dem frisch destillierten Öl nur Spuren Cineol nachweisen, nachdem das Öl aber 18 Monate gestanden hatte, wurden 18 % dieses Körpers gefunden!

Das Rohprodukt zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9058, $[\alpha]_D$ — 9,93°, $n_{D16°}$ 1,4921[7]), S. Z. 1,4, E. Z. 4,8, lösl. in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

612. Öl von Eucalyptus Dawsoni.

Das Öl von *Eucalyptus Dawsoni* R. T. Baker („Slaty gum"), einer in Neusüdwales wachsenden Art, wird von Baker und

---

[1]) The useful plants of Australia. London und Sydney 1889, p. 273.

[2]) Research, p. 139.

[3]) Wilkinson, Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 197, 198.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 40.

[6]) Research, p. 140. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 680; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

[7]) Smith, *loc. cit.* 47.

Smith[1]) als eine orangebraune, dickliche Flüssigkeit beschrieben, deren Hauptbestandteil Aromadendren ist. Die Ausbeute beträgt 0,172 %. Das Öl enthält viel Phellandren und wenig Cineol. $d_{15°}$ 0,9418; V. Z. 13,3; $n_{D16°}$ 1,5144[2]); lösl. in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

613. Öl von Eucalyptus angophoroides.

Eucalyptus angophoroides R. T. Baker (*E. Bridgesiana* part.) findet sich an einigen Stellen in Neusüdwales und wird dort „Apple-top box" genannt. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[3]) 0,185 %, das rote Öl enthält ziemlich viel Phellandren und Sesquiterpen, sowie auch Cineol und Pinen. $d_{15°}$ 0,9049; $[\alpha]_D$ — 12,7°; $n_{D16°}$ 1,4881[2]); S. Z. 3,7; E. Z. 3,6; lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

614. Öl von Eucalyptus fastigata.

In Victoria und Neusüdwales kommt *Eucalyptus fastigata* Deane et Maiden („Cut tail") vor, dessen Öl Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,11 % destillierten und für das sie folgende Konstanten angeben: $d_{15°}$ 0,8925 bis 0,9001, $n_{D16°}$ 1,4873[2]), S. Z. 4,9, E. Z. 7,5 bis 10, lösl. in 5 Vol. 80 %igen Alkohols, ein andres Mal war es in 10 Vol. 80 %igen Alkohols noch nicht klar löslich. Als Bestandteile wurden ermittelt: d-Pinen, Phellandren, Eudesmol und Cineol.

615. Öl von Eucalyptus macrorhyncha.

Das Öl der Blätter des in Neusüdwales „Red stringy-bark" genannten *Eucalyptus macrorhyncha* F. v. M. ist von Baker und Smith[5]) untersucht worden. Sie erhielten bei der Destil-

---

[1]) Research, p. 142, 246. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1899, 295; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 24.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) Research, p. 143. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 676; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

[4]) Research, p. 145, 212.

[5]) Research, p. 146. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 32 (1898), 105; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 21. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 225.

lation 0,29 bis 0,3% Öl. d_{15° 0,929; n_{D16° 1,4802[1]); es enthält Cineol, ferner Phellandren, Pinen, Eudesmol und ein Sesquiterpen. Dieses Öl diente Baker und Smith[2]) als Ausgangsmaterial zur Darstellung größerer Mengen von Eudesmol. Nachdem sie die bis 190° siedenden Anteile durch fraktionierte Destillation entfernt hatten, schied sich aus dem Rückstand das rohe Eudesmol als butterartige, kristallinische Masse aus, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 79 bis 80° erhalten wurde. Eudesmol ist unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; es sublimiert leicht, ist optisch inaktiv und ist seiner Zusammensetzung nach ein Isomeres des Laurineencamphers, denn sowohl durch die Elementaranalyse, wie auch durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde die Formel $C_{10}H_{16}O$ festgestellt.

Durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte liefert Eudesmol ein Dinitroprodukt $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$, das nicht kristallisiert. Beim Bromieren in Eisessiglösung in der Kälte bildet es ein bei 55 bis 56° schmelzendes Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, das ebensowenig wie die Nitroverbindung zum Kristallisieren zu bringen war.

Bei der Oxydation des Eudesmols mit verdünnter Salpetersäure entstand eine bei 165 bis 168° schmelzende Säure, die Baker und Smith für i-Camphoronsäure halten.

Während Baker und Smith das Eudesmol als ein Oxyd $C_{10}H_{16}O$ betrachten, haben F. W. Semmler und E. Tobias[3]) festgestellt, daß es tatsächlich ein bicyclischer, ungesättigter Sesquiterpenalkohol ist. Für die Konstanten geben sie folgende Werte an: Smp. 78°, Sdp. 156° (10 mm), d_{20° 0,9884, $[\alpha]_{D20^\circ}$ + 31° 21′ (12%ige Lösung in Chloroform), n_{D20° 1,516, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{26}O$/ = 68,069, gef. 67,85. Aus der Molekularrefraktion geht schon hervor, daß im Eudesmol eine doppelte Bindung und 2 Ringe vorhanden sind. Ferner liefert es beim Acetylieren ein Acetat vom Sdp. 165 bis 170° (11 mm), dessen physikalische

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Research, p. 213. — Journ. and Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **33** (1899), 86; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 24.

[3]) Berl. Berichte **46** (1913), 2026. Siehe auch Semmler und Mayer *ibidem* **45** (1912), 1390.

Konstanten gleichfalls seine bicyclische Natur und das Vorhandensein einer doppelten Bindung bestätigen. Die Reduktion des Eudesmols mit Wasserstoff und Platinmohr in ätherischer Lösung führte zu Dihydroeudesmol, einem Alkohol vom Smp. 82°; Sdp. 155 bis 160° (12,5 mm); Sdp. des Acetats 158 bis 164° (10 mm). Beim Kochen mit absoluter Ameisensäure liefert Dihydroeudesmol Dihydroeudesmen, einen Körper vom Sdp. 126 bis 130° (10 mm). Eudesmol geht beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure in Eudesmen über: Sdp. 129 bis 132° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9204, $[\alpha]_{D20°}$ +49°, $n_{D20°}$ 1,50738. Aus der Molekularrefraktion des Eudesmens geht hervor, daß es 2 Ringe und 2 doppelte Bindungen enthält. Es schließt sich in seinen Daten an das Cadinen, Selinen, Isozingiberen usw. an und gehört demnach zu der Gruppe von Sesquiterpenen, die sich vom hydrierten Naphthalin ableiten. Beim Schütteln des Eudesmols mit Chlorwasserstoff-Eisessig entsteht Eudesmendihydrochlorid vom Smp. 79 bis 80°, das mit dem Hydrochlorid identisch ist, das sich beim Anlagern von Chlorwasserstoff an Eudesmen bildet. Eudesmendihydrobromid schmilzt bei 104 bis 105°. Die Oxydation des Eudesmols mit Ozon und mit Kaliumpermanganat ergab keine brauchbaren Resultate.

An andrer Stelle berichtet Semmler in Gemeinschaft mit F. Risse[1]) über eine zweite Gewinnungsweise des Eudesmens. Er sättigte die Lösung von Eudesmol in der 4fachen Menge Eisessig mit Salzsäure und erhielt nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vakuum Eudesmendihydrochlorid. Das Hydrochlorid wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wobei Eudesmen entstand von den Eigenschaften: Sdp. 122 bis 124° (7 mm), $d_{20°}$ 0,9196, $[\alpha]_D$ +54° 6′, n_D 1,50874. Bei der Reduktion in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin bildet Eudesmen Tetrahydroeudesmen: Sdp. 122 bis 122,5° (75 mm), $d_{20°}$ 0,8893, $[\alpha]_D$ + 10° 12′, n_D 1,48278.

In derselben Arbeit beschreiben die Autoren die Hydrierung des Eudesmols in essigsaurer Lösung mit Platin und Wasserstoff, wobei sich gezeigt hat, daß diese anders verläuft als die oben beschriebene Reduktion in ätherischer Lösung. Da sich bei früheren Arbeiten herausgestellt hatte, daß die Wirksamkeit des Platins durch Verunreinigungen der zu reduzierenden Substanz

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 2303.

mit geringen Mengen harziger Produkte sehr herabgedrückt wird, wurde das Eudesmol durch Schütteln mit Kalilauge in ätherischer Lösung und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig von den letzten harzigen Anteilen befreit. Das auf diese Weise gereinigte Eudesmol schmolz bei 84°. Als Reduktionsprodukt wurde wiederum Tetrahydroeudesmen erhalten: Sdp. 116 bis 117° (5,5 mm), $d_{20°}$ 0,8896, $[\alpha]_D + 11°48'$, n_D 1,48425. Es ist also durch die Reduktion des Eudesmols in Eisessig nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden, während die oben beschriebene Hydrierung in ätherischer Lösung nur zu Dihydroeudesmol führt.

Das Eudesmen zeigt in seinen physikalischen Daten einige Übereinstimmung mit Selinen. Deshalb wurde das Eudesmen in essigsaurer Lösung ozonisiert, jedoch ohne Resultat, denn es gelang den Autoren nicht, ein charakteristisches Abbauprodukt zu fassen.

Die bakterizide Wirkung des Eudesmols hat C. Hall[1]) untersucht. Es scheint, daß es, in Cineol oder Piperiton gelöst, die Wirkung dieser Verbindungen erhöht.

Der Cineolgehalt der Eucalyptusöle wechselt je nach dem Reifestadium der zur Destillation verwendeten Blätter, auch soll der Gehalt an Cineol bei den Eudesmol führenden Ölen nach Smith zunehmen, wenn die Öle so aufbewahrt werden, daß der Luftsauerstoff einwirken kann. Er nimmt deshalb an, daß Eudesmol ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Cineols sei.

616. Öl von Eucalyptus capitellata.

Wie Baker und Smith[2]) schon vor vielen Jahren gefunden haben, liefern die Blätter von *Eucalyptus capitellata* Sm. („Brown stringybark"), einer über Neusüdwales, Südaustralien und Victoria verbreiteten Art, nur 0,1 % Öl. Es besteht aus Cineol, Phellandren, Pinen und einem Sesquiterpen. $d_{15°}$ 0,9175;

[1]) On eucalyptus oils, especially in relation to their bactericidal power. Parramatta 1904; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 33.

[2]) Journ. and Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **32** (1898), 106; Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 22. — Research, p. 149. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 211.

$[\alpha]_D + 4{,}8°$; $n_{D16°}$ 1,4828[1]); V. Z. 4,27; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

617. Öl von Eucalyptus nigra.

Eucalyptus nigra R. T. Baker („Black stringybark") bewohnt einen großen Teil von Neusüdwales. Die Ölausbeute ist sehr gering; Baker und Smith[2]) erhielten aus den Blättern nur 0,041 % Öl, das bernsteingelb war und nicht mehr als 5 % Cineol und große Mengen Phellandren enthielt; $d_{15°}$ 0,8744; $[\alpha]_D - 38{,}88°$; $n_{D16°}$ 1,4871[1]); S. Z. 7,2; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

618. Öl von Eucalyptus pilularis.

Zu den hoch aufwachsenden Eucalypten gehört auch *Eucalyptus pilularis* Smith („Blackbutt"), der das Küstengebiet und das Tafelland von Neusüdwales bewohnt und außerdem in Victoria und Queensland vorkommt. Baker und Smith[3]) erhielten das Öl in einer Ausbeute von 0,07 bis 0,18 % und charakterisierten es als eine hell bernsteingelbe Flüssigkeit, die viel l-Phellandren, ein Sesquiterpen, Spuren Cineol und Pinen sowie vielleicht einen rechtsdrehenden Alkohol enthält. $d_{15°}$ 0,885 bis 0,903; $[\alpha]_D - 4{,}8$ bis $+ 12{,}3°$; $n_{D16°}$ 1,4961[1]); meist löslich in 8 Vol., zuweilen noch nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

619. Öl von Eucalyptus Planchoniana.

Das Öl von *Eucalyptus Planchoniana* F. v. M., einer „Stringybark" genannten, an einigen Stellen in Neusüdwales und Queensland gefundenen Art, wird nach Staiger[4]) in einer Ausbeute von 0,06 % gewonnen und zeigt die Dichte 0,915. Baker und Smith[5]) erhielten nur 0,014 % Öl, das ziemlich viel Phel-

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Research, p. 150.

[3]) Research, p. 151. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 26.

[4]) Maiden, The useful native plants of Australia, p. 273. London und Sydney 1889.

[5]) Research, p. 153. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 291.

landren und Sesquiterpen enthielt. Cineol wurde nicht gefunden. $d_{15°}$ 0,9039; $n_{D16°}$ 1,4878[1]); S. Z. 4,2; E. Z. 2,9; unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

620. Öl von Eucalyptus acmenoides.

Eucalyptus acmenoides Schau. (*E. triantha* Link.)[2]), der „White mahogany", wächst in Queensland und im Küstengebiet von Neusüdwales. Sein Öl destillierten Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,09 %. Es enthält viel Aromadendren (siehe S. 293), Phellandren, wenig Cineol und vielleicht auch Pinen. $d_{15°}$ 0,9252; $n_{D16°}$ 1,5065[1]); S. Z. 5,7; E. Z. 2,9; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

621. Öl von Eucalyptus fraxinoides.

Der in Neusüdwales vorkommende, dort „White ash" genannte *Eucalyptus fraxinoides* Deane et Maiden liefert nach Baker und Smith[4]) 0,985 % Öl, das im Rohzustand nur schwach gefärbt ist. Es besteht hauptsächlich aus Phellandren und enthält nebenbei Pinen, Eudesmol, ca. 5 % Cineol und vielleicht etwas Citral. $d_{15°}$ 0,8687; $[\alpha]_D$ — 31,66°; $n_{D16°}$ 1,4908[5]); S. Z. 1; E. Z. 2,86; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

622. Öl von Eucalyptus Fletcheri.

Eine über Neusüdwales verbreitete Art, *Eucalyptus Fletcheri* R. T. Baker („Lignum vitae"; „box"), enthält 0,294 % Öl, das nach Baker und Smith[6]) in überwiegender Menge l-Phellandren und ein Sesquiterpen enthält. Die übrigen Bestandteile sind Cineol (weniger als 5 %), Pinen und Aromadendral. $d_{15°}$ 0,8805 bis 0,895; $[\alpha]_D$ — 14,2°; $n_{D16°}$ 1,4881[1]); S. Z. 1,1 bis 2,3; E. Z. 2,2 bis 3,19; löslich in 2 Vol., zuweilen nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Maiden, *loc. cit.* 263.

[3]) Research, p. 154, 246.

[4]) Research, p. 155.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

[6]) Research, p. 157. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 682; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 29.

623. Öl von Eucalyptus microtheca.

Der „Coolybah“ oder „Tangoon“ genannte *Eucalyptus microtheca* F. v. M.[1]) (*E. brachypoda* Turcz. part.) bewohnt einen großen Teil des australischen Festlandes. Das Öl ist nach Baker und Smith[2]) eine im Rohzustand rötliche Flüssigkeit, die in einer Ausbeute von 0,488 % gewonnen wird. Es enthält viel Phellandren, ein Sesquiterpen, ein wenig Pinen und eine Spur Cineol (durch die Jodolverbindung gekennzeichnet); d_{15° 0,8855; $[\alpha]_D -30,72^\circ$; n_{D16° 1,4895[3]); S. Z. 1,34; E. Z. 3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

624. Öl von Eucalyptus haemastoma.

Eucalyptus haemastoma Sm. (*E. signata* F. v. M.)[4]), „White“ oder „Scribbly gum“, findet sich in einem großen Teil von Neusüdwales, sowie von Tasmanien, Victoria und Queensland. Das Öl erhielten Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 0,28 %. Als Bestandteile geben sie an: viel Phellandren, Cineol und sehr viel Aromadendren. d_{15° 0,9195; S. Z. 1,9; E. Z. 3,2; n_{D16° 1,5013[3]); nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[6]) berichteten seinerzeit über ein Öl von *E. haemastoma*, das in einer Ausbeute von 1,8 bis 1,9 % aus frischen Blättern destilliert war. Es war eine pfefferminzartig riechende, gleichzeitig an Geranium und Cumin erinnernde Flüssigkeit. d 0,880 bis 0,890; Sdp. 170 bis 250°. Es enthielt Cineol, Terpene und vielleicht auch Cuminaldehyd und Menthon. Diese Angaben stimmen mit denen von Baker und Smith schlecht überein. Augenscheinlich stammte das von der genannten Firma untersuchte Öl von einer andern Art, vermutlich von *Eucalyptus Rossii*[7]).

---

[1]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 51.
[2]) Research, p. 158.
[3]) Smith, *loc. cit.* 47.
[4]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 317.
[5]) Research, p. 160.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 20.
[7]) Research, p. 12, 229.

Aus dem Öl von *E. haemastoma* haben Baker und Smith[1]) das Aromadendren[2]) in größeren Quantitäten gewonnen. Das durch wiederholte Destillation über Natrium so gut wie möglich gereinigte Produkt siedete bei 260 bis 265°; $d_{19°}$ 0,9249. Mit Phosphorsäure färbt sich die essigsaure Lösung des Sesquiterpens rosa, wodurch sich die Rotfärbung erklärt, die häufig bei der Cineolbestimmung nach der Phosphorsäuremethode beobachtet wird. Bis jetzt ist das Aromadendren nur durch Farbreaktionen gekennzeichnet, feste Derivate sind nicht bekannt. Nach Baker und Smith ist die Farbreaktion mit Brom zum Nachweis des Aromadendrens geeignet. Zu diesem Zweck lösen sie in einem Reagensglas einen bis zwei Tropfen Aromadendren in 2 bis 3 ccm Eisessig und gießen Bromdämpfe in das Glas. Beim Schütteln färbt sich die Lösung carmoisinrot. Die Farbe geht bald in violett und schließlich in indigblau über.

Nach Semmler[3]) liegt in dem Aromadendren vielleicht ein Gemenge von bi- und tricyclischen Sesquiterpenen vor. Die Farbreaktionen hat es mit mehreren bicyclischen Terpenen, so z. B. mit Guajen, gemein.

C. Hall[4]) hat die pharmakologische Wirkung des Aromadendrens untersucht, wobei er gefunden hat, daß dem Körper eine ziemlich starke keimtötende Wirkung zukommt.

625. Öl von Eucalyptus sideroxylon var. pallens.

Der nur in der Umgebung von Rylstone (N. S. W.) wachsende *Eucalyptus sideroxylon* A. Cunn. var. *pàllens* Benth. („Ironbark") liefert 0,4 % dunkel bernsteingelbes Öl, das aus Phel-

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **35** (1901), 124; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 31. — Research, p. 246.

[2]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Aromadendren auch im Terpentinöl von *Pinus Lambertiana* Dougl. vorkommt (A. W. Schorger, U. S. Dep. of Agricult. Forest Serv. Bull. 119. Washington 1913; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 98).

[3]) Die ätherischen Öle, Bd. II. S. 530.

[4]) On eucalyptus oils, especially in relation to their bactericidal power. Parramatta 1904; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 33.

landren, Pinen, Cineol und einem Sesquiterpen besteht. $d_{15°}$ 0,9158; $[\alpha]_D + 13{,}9°$; $n_{D16°}$ 1,4884[1]); S. Z. 1,8; E. Z. 4,6; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols[2]).

626. Öl von Eucalyptus crebra.

Über das Öl von *Eucalyptus crebra* F. v. M., einer „Narrow-leaved ironbark" genannten, in Neusüdwales, Queensland und Nordaustralien wachsenden Art, liegt schon eine Mitteilung von Schimmel & Co.[3]) aus dem Jahre 1893 vor. Später haben Baker und Smith[4]) das Öl untersucht. Sie erzielten eine Ausbeute von 0,16 %. Das Öl enthielt viel Phellandren und Cineol, sowie Aromadendren. $d_{15°}$ 0,8986; $[\alpha]_D - 12{,}1°$; $n_{D16°}$ 1,4844[1]); S. Z. 1,65; E. Z. 4,6; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[5]) ermittelten für ein im Tenggergebirge auf Java gewonnenes, angeblich von *Eucalyptus crebra* stammendes Öl: $d_{15°}$ 0,9036, $\alpha_D - 20°56'$, trübe löslich in 5 bis 6 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr. Das Öl enthielt wenig Cineol, außerdem Phellandren und Cuminaldehyd.

627. Öl von Eucalyptus siderophloia.

Eucalyptus siderophloia Benth.[6]) bewohnt die Küste von Port Jackson bis Queensland und heißt dort „Broad-leaved" oder „Red ironbark". Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[7]) 0,056 %. Das Rohprodukt hat eine citronengelbe Farbe, es enthält viel Phellandren sowie Pinen und Cineol. $d_{15°}$ 0,9067; $[\alpha]_D + 15{,}98°$; $n_{D16°}$ 1,5000[1]); V. Z. 4; V. Z. nach Actlg. 41,9; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Research, p. 161.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[4]) Research, p. 162, 246. — Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 63.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 45.

[6]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 324.

[7]) Research, p. 163.

628. Öl von Eucalyptus melanophloia.

Der über einen Teil von Neusüdwales verbreitete und auch in Queensland vorkommende *Eucalyptus melanophloia* F. v. M. ist unter dem Namen „Silver-leaved ironbark" bekannt. Baker und Smith[1]) wiesen in dem Öl (Ausbeute 0,105 %) sehr viel Phellandren, Sesquiterpen, Pinen, Cineol (Jodolverbindung) und p-Cymol (durch die Oxydation zu Terephthalsäure und p-Toluylsäure charakterisiert) nach. $d_{15°}$ 0,8959; $[\alpha]_D$ — 26,23°; $n_{D16°}$ 1,4950[2]); S. Z. 0,9; E. Z. 10,1; V. Z. nach Actlg. 27,87; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

629. Öl von Eucalyptus phlebophylla.

Das Öl von *Eucalyptus phlebophylla* F. v. M. („Cabbage" oder „Weeping gum") ist von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von ca. 1 % destilliert worden. $d_{15°}$ 0,8766 bis 0,8925; α_D — 22,4 bis — 32,5°; $n_{D15°}$ 1,4702; $n_{D18°}$ 1,4761; V. Z. 3,2. 50 bis 60 % l-α-Pinen (Nitrosochlorid), 9 bis 11 % Cineol, sowie Phellandren, Eudesmol und vielleicht ein Sesquiterpen sind die Bestandteile dieses Produkts.

630. Öl von Eucalyptus regnans.

Eucalyptus regnans F. v. M. (*E. gigantea* Hook. part.), der „Swamp gum", kommt in Tasmanien vor. Er liefert nach Baker und Smith[4]) 0,78 bis 0,82 % Öl; $d_{15°}$ 0,8802 und 0,8878; α_D — 28,4 und — 31,1°; $n_{D20°}$ 1,4882 und 1,4901; V. Z. 13,2 und 15,4; lösl. in 5 Vol. 70 %igem Alkohol. Der Hauptbestandteil ist Phellandren, ferner sind anwesend Eudesmol, Geranylacetat, Piperiton, ein Sesquiterpen und vielleicht Spuren Cineol.

[1]) Research, p. 164. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 71.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 27; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 52.

[4]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 31; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 52.

Gruppe VIa.

Öle, die hauptsächlich aus Phellandren, Cineol (bis zu 30 %) und Piperiton bestehen.

631. Öl von Eucalyptus piperita.

Das Öl der Blätter von *Eucalyptus piperita* Sm. (*Metrosideros aromatica* Salisb.), einer in Neusüdwales, Queensland und Victoria wachsenden Art, ist bereits im Jahre 1788 bekannt gewesen. Es wird erwähnt auf S. 266 in „White's Journ. of a voyage to New South Wales". Über den Baum heißt es dort: „der Name „Peppermint tree"[1]) wurde dieser Pflanze von White gegeben wegen der großen Ähnlichkeit des Öls seiner Blätter mit dem der Pfefferminze, die in England wächst".

Das Öl ist in neuerer Zeit von Baker und Smith[2]) dargestellt worden. Blätter und Zweige gaben bei der Destillation 0,78 % Öl. Es hat eine helle Farbe und einen ausgesprochenen pfefferminzartigen Geruch, der jedoch schon nach Wochen schwächer wird. In diesem Öl wiesen Baker und Smith zum ersten Male Eudesmol nach. Phellandren, Pinen, Cineol und ein Sesquiterpen sind die übrigen Bestandteile. Die Konstanten des Öls sind nach Baker und Smith: $d_{15°}$ 0,9111, $[\alpha]_D$ —2,97°, V.Z. 11,0, klar löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, $n_{D16°}$ 1,4838[3]).

Wilkinson[4]) gibt für ein aus *Eucalyptus piperita* stammendes Öl an: $d_{15°}$ 0,9133, $[\alpha]_{D15°}$ + 1,6°.

Ein von Carthaus im Tenggergebirge (Java) aus einer Art mit langen Blättern (angeblich *E. piperita*) destilliertes Öl war von goldgelber Farbe. Es zeigte, wie Schimmel & Co.[5]) festgestellt haben, $d_{15°}$ 0,8974, α_D —28° 26'; es war trübe löslich

---

[1]) Dieser Baum wurde zum Unterschied von dem als „White" und „Brown peppermint-tree" bezeichneten *E. amygdalina* auch „Sydney peppermint" genannt.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **31** (1897), 195. — Research, p. 166. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 299.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 46.

in etwa 8 Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt Cuminaldehyd und viel Phellandren. Schließlich stellten Baker und Smith[1]) an einem vielleicht von einer Varietät von *E. piperita* herrührenden Öl fest: d_{15° 0,8785, $[\alpha]_D$ —40,52°, V. Z. 2,75, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

632. Öl von Eucalyptus amygdalina.

Herkunft. Der in Neusüdwales, Südaustralien, Tasmanien und Victoria als „Messmate" bekannte *Eucalyptus amygdalina* Labill.[2]) gehört zu den mächtigsten Eucalypten und erreicht nach F. v. Müller eine Höhe von über 400 Fuß. Nach Baker und Smith kommt der wahre *E. amygdalina* nur auf Tasmanien vor. Der *E. amygdalina* des Festlandes ist als *E. a.* var. *Australiana* Baker et Smith zu bezeichnen. Ihre frühere Ansicht[3]), daß das Amygdalina-Öl des Handels von *Eucalyptus amygdalina* var. *latifolia* Deane et Maiden stammt, ist durch diese Untersuchung überholt.

Die Blätter von *E. amygdalina* sind ölreicher als die irgend einer andern Art und geben bei der Destillation bis 4,215 % Öl. Es kam zeitweise in großen Quantitäten in den Handel, ist aber mehr und mehr durch die cineolreicheren Öle verdrängt worden. Neuerdings finden in Australien große Mengen Eucalyptusöl, vor allem Öl von *Eucalyptus amygdalina,* Verwendung im Hüttenbetrieb, besonders für die Gewinnung von Zink- und Bleisulfid. Die angeschlämmten oder fein gepulverten Erze werden mit einer wäßrigen Emulsion von Eucalyptusöl verrührt. Das Öl nimmt die feinen Partikelchen der Sulfide auf und hebt sie an die Oberfläche, wobei das darin enthaltene Silber und Gold mitgenommen wird. 1911 betrug der Verbrauch auf den Barrier Mines schon 10 Tonnen pro Monat[4]).

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **31** (1897), 195. — Research, p. 166. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 299.

[2]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 149. Maiden gibt für den Baum 21 Synonyma an.

[3]) Chemist and Druggist **54** (1899), 864.

[4]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 67; Oktober **1911**, 41; April **1912**, 68.

Eigenschaften. Das Öl ist hellgelb oder farblos und riecht schwach nach Pfefferminze. Baker und Smith[1]) geben für das auf dem Festland gewonnene Öl (also von *E. a.* var. *Australiana*) folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9012 und 0,9026, $[\alpha]_D$ — 11,37 und — 13,53°, V. Z. 3,76, V. Z. nach Actlg. 22,4, Cineolgehalt 22 und 32 %, löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. $n_{D16°}$ 1,4760[2]). Je höher das spezifische Gewicht und je geringer die Drehung ist, desto mehr Cineol und desto weniger Phellandren enthält das Öl. Die weiter unten erwähnte Phellandrenreaktion ist für das Öl charakteristisch. An tasmanischen Ölen ermittelten Baker und Smith folgende Daten: $d_{15°}$ 0,8668 bis 0,8848, α_D — 59,1 bis — 75,1°, $n_{D18°}$ 1,4761 bis 1,4790, V. Z. 2,9 bis 3,2, löslich in 7 Vol. 70 %igen und im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Cineolgehalt 12 bis 24 %.

Das Amygdalinaöl des Handels, das wahrscheinlich kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Destillaten mehrerer Eucalyptusarten ist, hat ein spezifisches Gewicht von 0,86 bis 0,91 (15°) und zeichnet sich meist durch eine sehr unvollkommene Löslichkeit aus; selbst von 90 %igem Alkohol sind gewöhnlich mehrere Volumina zur Lösung erforderlich, die in vielen Fällen nicht einmal ganz vollständig ist.

Zusammensetzung. Das Handelsöl von *Eucalyptus amygdalina* besteht nach O. Wallach und E. Gildemeister[3]) vorwiegend aus l-Phellandren. Versetzt man das mit dem doppelten Volumen Petroläther verdünnte Öl mit einer konzentrierten wäßrigen Auflösung von Natriumnitrit und fügt dann Essigsäure in kleinen Portionen hinzu, so bilden sich so große Mengen von Phellandrennitrit, daß oft die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt.

Bemerkenswert ist, daß das Phellandren linksdrehend ist, und daß diese optische Modifikation zuerst bei der Untersuchung dieses Öls aufgefunden wurde.

Von Cineol ist wenig in dem Amygdalinaöl enthalten. Sein Nachweis gelingt durch die Chlorwasserstoffreaktion nicht; hingegen kann das Bromwasserstoffadditionsprodukt leicht aus der Petrolätherlösung des Öls erhalten werden.

---

[1]) Research, p. 168. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 62, 64; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 54.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Liebigs Annalen **246** (1888), 278.

Baker und Smith, fanden in dem Öl, wie schon oben erwähnt, bis 32 % Cineol, ferner Phellandren und Pinen in geringen Mengen, von Eudesmol waren nur Spuren nachweisbar. Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol wurden durch die Oxydation zu den zugehörigen Säuren oder Aldehyden gekennzeichnet. Im Destillationswasser fanden sie Essigsäure (Barytsalz)[1]).

Das Öl des in Tasmanien wachsenden *Eucalyptus amygdalina* unterscheidet sich von dem des auf dem Festlande vorkommenden *E. a.* var. *Australiana* durch den geringeren Cineolgehalt, stärkere Linksdrehung, höheren Phellandrengehalt und schlechtere Löslichkeit in Alkohol. Auch riecht es weniger aromatisch.

633. Öl von Eucalyptus vitrea.

Eucalyptus vitrea R. T. Baker („White top messmate") ist nach Maiden[2]) eine Hybride von *E. amygdalina* und *E. coriacea.* Er bewohnt einen großen Teil von Neusüdwales und Victoria. Das Öl wurde von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 1,48 % gewonnen. Das beinahe farblose Rohöl riecht ziemlich angenehm nach Pfefferminze. Es enthält viel Phellandren, ein wenig Cineol, ein Sesquiterpen, eine kleine Menge Piperiton und wahrscheinlich auch Citral. $d_{15°}$ 0,886; $[\alpha]_D - 33{,}92°$; $n_{D16°}$ 1,4828[4]); S. Z. 1,1; E. Z. 4,3; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

634. Öl von Eucalyptus Luehmanniana.

Eucalyptus Luehmanniana F. v. M. ist eine seltene Art, die in Neusüdwales gefunden wird, und aus deren Blättern Baker und Smith[5]) 0,289 % eines hell bernsteingelben Öls von pfefferminzartigem Geruch destillierten. Es enthält viel Phellandren, wenig Cineol, Piperiton und vielleicht Citral. $d_{15°}$ 0,879; $\alpha_D - 31{,}3°$; $n_{D16°}$ 1,4937[4]); E. Z. 2,3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Research, p. 252.

[2]) A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 164.

[3]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 303. — Research, p. 176; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 23.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

[5]) Research, 177. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 287.

635. Öl von Eucalyptus campanulata.

Zu dieser Gruppe ist vielleicht das Öl des von Baker und Smith[1]) beschriebenen, aus dem Nordosten von Neusüdwales stammenden *Eucalyptus campanulata* Baker et Smith („Bastard stringybark") zu rechnen. Die Blätter lieferten 0,851 % Öl. Das Rohprodukt war hellgelb; $d_{15°}$ 0,8804; α_D —25,8°; $n_{D18°}$ 1,4856; V.Z. 7,6; kaum löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Hauptbestandteil ist Phellandren, ferner enthält das Öl Cineol, Piperiton und Eudesmol.

Gruppe VI b.

Öle, die hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehen und in denen sehr wenig oder gar kein Cineol vorkommt.

636. Öl von Eucalyptus coriacea.

Eine Bergform, *Eucalyptus coriacea* A. Cunn. (*E. pauciflora* Sieb.) wächst in einem Teil von Neusüdwales, Victoria, Südaustralien und in Tasmanien, wo er „Cabbage" oder „White gum" genannt wird. Baker und Smith[2]) erhielten eine Ölausbeute von 0,452 %. Das hell gelbbraune Rohprodukt riecht nach Pfefferminze; es enthält viel Phellandren und Sesquiterpen, geringe Mengen Cineol sowie Pinen und Piperiton. $d_{15°}$ 0,8947; $[\alpha]_D$ —32,8°; $n_{D16°}$ 1,4902[3]); S. Z. 1,68; E. Z. 2,94; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Für ein Öl von *Eucalyptus pauciflora* Sieb. gibt Wilkinson[4]) an: d 0,8943 bis 0,920, $[\alpha]_D$ + 6 bis + 16,7°.

637. Öl von Eucalyptus Sieberiana.

Eucalyptus Sieberiana F. v. M.[5]) (Mountain ash) bewohnt Neusüdwales, Südaustralien, Victoria und Tasmanien. Sein Öl

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 288; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

[2]) Research, p. 179. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 133.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) *Loc. cit.* p. 198.

[5]) Maiden, *loc. cit.* 306.

destillierten Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,494 %. Es ist beinahe farblos und riecht nach Pfefferminze. Es besteht zum größten Teile aus Phellandren und Piperiton. $d_{15°}$ 0,88; $[\alpha]_D$ — 48,8°; S. Z. 0,65; E. Z. 1,85; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co. bestimmten für ein aus Sydney erhaltenes Öl: $d_{15°}$ 0,9087, α_D — 19° 36′, $n_{D16°}$ 1,4886[2]), nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, die Lösung trübt sich von 1,5 Vol. an. Das Öl zeigte eine starke Phellandrenreaktion.

638. Öl von Eucalyptus oreades.

An einigen Stellen von Neusüdwales kommt der ebenfalls „Mountain ash" genannte *Eucalyptus oreades* R. T. Baker (*E. virgata* Sieb. var. *altior* H. D. et J. H. M.) vor. Sein Öl (Ausbeute 1,16 %) beschreiben Baker und Smith[3]) als eine nahezu farblose Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, die viel Phellandren sowie geringe Mengen Piperiton und Eudesmol enthält. $d_{15°}$ 0,8869; $[\alpha]_D$ — 25,6°; $n_{D16°}$ 1,4945[2]); S. Z. 8,12; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

639. Öl von Eucalyptus dives.

Eucalyptus dives Schau.[4]) wird „Peppermint" oder „Broadleaved peppermint" genannt. Er findet sich in Victoria und Neusüdwales. Diese Art wurde von v. Müller als synonym mit *E. amygdalina* betrachtet, und durch diese Verwechslung bekam nach Baker und Smith[5]) *Eucalyptus amygdalina* den Ruf, schlechtes Öl und Holz zu liefern. Das Öl von *E. dives* wird in einer Ausbeute von 1,962 bis 2,89 % destilliert. Es bildet eine fast farblose Flüssigkeit, deren Hauptbestandteil Phellandren ist und die auch Piperiton enthält. $d_{15°}$ 0,882 bis 0,8887; $[\alpha]_D$ — 62,68 bis — 72,45°; $n_{D16°}$ 1,4894[2]); S. Z. 0,29; E. Z. 2,61; meist löslich in 1 Vol., zuweilen aber erst in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Research, p. 180.

[2]) Smith, *loc. cit.* 46.

[3]) Research, p. 181. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1899, 596; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 30.

[4]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 190.

[5]) Research, p. 183.

In diesem, sowie in vielen andern phellandrenhaltigen Eucalyptusölen, kommt ein Keton $C_{10}H_{18}O$ vor, für das Baker und Smith den Namen „Piperiton" vorschlagen. Es riecht in reinem Zustande intensiv nach Pfefferminze und verleiht vielen Eucalyptusölen den pfefferminzartigen Geruch. Hieraus erklärt sich, daß in Australien so viele Eucalypten „Peppermint" genannt werden. Der Körper läßt sich aus den Anteilen vom Sdp. 227 bis 240° durch Schütteln mit Bisulfitlösung gewinnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Piperiton sehr langsam mit Bisulfit reagiert und daß das Schütteln längere Zeit fortgesetzt werden muß. Das Piperiton siedet bei 224 bis 225°; d_{17° 0,9393. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert es einen Körper vom Smp. 155 bis 156°, vielleicht einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, der eventuell auch in geringer Menge in dem Öl vorkommt.

Über die pharmakologische Wirkung des Piperitons hat C. Hall[1]) Versuche angestellt. Es scheint, daß es stark antiseptische Eigenschaften besitzt.

640. Öl von Eucalyptus radiata.

Eucalyptus radiata Sieb. („White-top peppermint"; „River white gum") kommt an feuchten Stellen in Neusüdwales vor. Er wird häufig mit *E. amygdalina* verwechselt. Das Öl erhielten Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 1,22 bis 1,88 %. Das Rohprodukt ist beinahe farblos und riecht nach Pfefferminze. Es besteht zu einem sehr großen Teil aus Phellandren und enthält ferner Pinen, Cineol und Piperiton. d_{15° 0,8695 bis 0,8747; $[\alpha]_D$ — 74,48 bis — 89,4°; n_{D16° 1,4863[3]); S. Z. 0,49; E. Z. 2,8 und 3,88.

641. Öl von Eucalyptus Delegatensis.

Der „White ash", „Silver-topped mountain ash" oder „Gum-topped stringybark" genannte *Eucalyptus Delegatensis* R. T. Baker (*E. gigantea* Hook. f. part.) findet sich im Gebirge von Neusüdwales und Victoria. Das Öl (Ausbeute 1,3 bis 1,9 %) bildet

[1]) On eucalyptus oils, especially in relation to their bactericidal power. Parramatta 1904; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 33.

[2]) Research, p. 185.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

nach Baker und Smith[1]) eine fast farblose Flüssigkeit, in der Phellandren den Hauptbestandteil ausmacht und die außerdem Piperiton und ein Sesquiterpen, wahrscheinlich aber kein Cineol enthält. $d_{15°}$ 0,8595 bis 0,8664; α_D — 47,4 bis — 58,6°; $n_{D16°}$ 1,4881[2]); V. Z. 3,1 und 3,5; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

642. Öl von Eucalyptus obliqua.

Eucalyptus obliqua L'Hérit. (*E. gigantea* Hook. f.[3]); *E. falcifolia* Miq.; *E. nervosa* F. v. M.)[4]), ein „Stringy bark", ist über den westlichen Teil Australiens verbreitet. Sein Öl gewannen Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 0,66 bis 0,77 %. Als Hauptbestandteil wird Phellandren genannt; Aromadendral und Spuren Cineol gehören gleichfalls zu den Bestandteilen. $d_{15°}$ 0,8836 bis 0,8902; α_D — 24,2 und — 28,8°; $n_{D16°}$ 1,4934[2]); V. Z. 7,2 und 8,1; klar löslich in 1 bis in 3 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein in Portugal gewonnenes Öl hatte das spez. Gewicht 0,914; α_D — 7° 28'; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt Cineol und Phellandren[6]).

643. Öl von Eucalyptus gomphocephala.

Eucalyptus gomphocephala DC.[7]), eine westaustralische Art, heißt bei den Eingeborenen „Touart" oder „Tooart". Über ein in einer Ausbeute von 0,031 % destilliertes Öl berichten Baker und Smith[8]). Es ist im Rohzustand eine rötliche Flüssigkeit von ranzigem, unangenehmem Geruch, die hauptsächlich

[1]) Research, p. 186. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 305; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 22. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 45; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 53.

[2]) Smith, *loc. cit.* 46.

[3]) Nach Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 291, ist *E. gigantea* eine gute Art und ist häufig mit *E. obliqua* verwechselt worden.

[4]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 51.

[5]) Research, p. 188. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 50. Siehe auch Maiden, The useful native plants of Australia, p. 272. London und Sydney 1889.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 26.

[7]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. III. p. 19.

[8]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 384.

aus Terpenen besteht, unter denen reichlich Phellandren vertreten ist. Cineol wurde nicht gefunden. $d_{15°}$ 0,8759; n_D 1,4815; E. Z. 25,74; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

644. Öl von Eucalyptus Andrewsi.

Eucalyptus Andrewsi J. H. Maiden wurde früher als eine Varietät *(Oxleyensis)* von *E. Sieberiana* betrachtet, ist aber von Maiden[1]) als eine gute Art erkannt worden. Die Ölausbeute beträgt 1,27 %, die Blätter waren nach Baker und Smith[2]) im Nordosten von Neusüdwales gesammelt worden: $d_{15°}$ 0,8646, α_D —41,5°, $n_{D15°}$ 1,4854, E. Z. 4,3, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Das citronengelbe Rohöl besteht in der Hauptsache aus l-Phellandren (Smp. des Nitrits 105° und 112 bis 113°), Piperiton und einem Sesquiterpen. Pinen scheint abwesend zu sein und Cineol ließ sich kaum nachweisen.

645. Öl von Eucalyptus taeniola.

In dieser Gruppe kann vielleicht das Öl von *Eucalyptus taeniola* Baker et Smith[3]) untergebracht werden. Die Ausbeute beträgt 0,66 %. Es enthält 7 % Cineol (Resorcinmethode), viel Phellandren, ferner Eudesmol, ein Sesquiterpen und Piperiton. Die Eigenschaften sind: $d_{15°}$ 0,8864, α_D — 27,6°, $n_{D17°}$ 1,4872, V. Z. 3,2, lösl. in 5 Vol. 80 %igem Alkohol.

Gruppe VII.

Diese Gruppe umfaßt alle Öle, die sich nicht in den übrigen Gruppen unterbringen lassen.

646. Öl von Eucalyptus stellulata.

Eucalyptus stellulata Sieb.[4]) („Lead gum"; „Black sally") wächst in Neusüdwales und Victoria. Er liefert 0,293 % bern-

[1]) A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 195.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 273; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60.

[3]) A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 60; Bericht von Schimmel & Co. 1913, 53.

[4]) Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 127.

steingelbes Öl, für das Baker und Smith[1]) folgende Eigenschaften angeben: $d_{15°}$ 0,871, $[\alpha]_D$ — 26,1°, $n_{D16°}$ 1,4902[2]), löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind: Phellandren, Sesquiterpen und Spuren Cineol.

647. Öl von Eucalyptus Macarthuri.

Der an feuchten Stellen in Neusüdwales wachsende *Eucalyptus Macarthuri* Deane et Maiden wird „Paddy's river box" und „Camden woolly-butt" genannt. Das Öl (Ausbeute 0,112 %) wurde zuerst von Baker und Smith[3]) beschrieben. Es enthält als Hauptbestandteil Geranylacetat, ferner Eudesmol und vielleicht auch Pinen und freies Geraniol (durch die Oxydation zu Citral gekennzeichnet). Baker und Smith geben folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,9218 bis 0,9245, $[\alpha]_D$ + 1,2 bis + 3,89°, $n_{D16°}$ 1,4793[2]), E. Z. 171,3 bis 214 (= 60 bis 75 % Geranylacetat) löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[4]) geben für das Rohöl an: $d_{15°}$ 0,9225, α_D + 1° 15′, V. Z. 204,8 (= 71,68 % Geranylacetat), E. Z. nach Actlg. 240 (= 80,5 % $C_{10}H_{18}O$) und für das rektifizierte Öl: $d_{15°}$ 0,9175, α_D + 0° 21′, V. Z. 211,3 (= 73,95 % Geranylacetat), E. Z. nach Actlg. 244,2 (= 82,2 % $C_{10}H_{18}O$). Das rektifizierte Öl war dunkelcitronengelb und gab mit 4 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr eine klar bleibende Lösung. Bei der Rektifikation bleibt die Hauptmenge des im Öl enthaltenen, geruchlosen Eudesmols zurück. Auch Schimmel & Co.[5]) wiesen in dem Öl Geraniol durch Oxydation zu Citral nach.

648. Öl von Eucalyptus aggregata.

Eucalyptus aggregata Deane et Maiden („Black gum") kommt in sumpfigen Geländen von Neusüdwales vor. Baker und Smith[6]) erhielten das Öl in einer Ausbeute von 0,04 % und beschreiben es

[1]) Research, p. 190.
[2]) Smith, *loc. cit.* 47.
[3]) Research, p. 191, 212, 234. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **34** (1900), 142; Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 30.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 28.
[5]) *Ibidem* April **1901**, 30.
[6]) Research, p. 193, 225. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **34** (1900), 72; Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 28.

als eine hell orangebraune Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,956, $[\alpha]_D + 27,13°$, $n_{D16°}$ 1,5062[1]), E. Z. 112,2, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt ziemlich viel d-α-Pinen (durch die Bildung des Nitrosochlorids charakterisiert), kein Phellandren oder Cineol und als Hauptbestandteil Eudesmiasäureamylester. Die freie Eudesmiasäure (von *Eudesmia*, wie Robert Brown die Gattung *Eucalyptus* benannt hatte) bildet weiße, rhombische Prismen vom Smp. 160°. Sie ist ungesättigt und einbasisch, besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_2$ und bildet ein bei 102 bis 103° schmelzendes Dibromid. Über ihre chemische Natur ist noch nichts bekannt, vielleicht gehört sie zur Zimtsäuregruppe. Der Amylalkohol wurde durch Oxydation zu Valeriansäure charakterisiert. Der Eudesmiasäureamylester scheint auch in vielen andern Eucalyptusölen vorzukommen. Der von Bouchardat und Oliviero in dem Öl von *E. Globulus* nachgewiesene Amylalkohol verdankt wahrscheinlich der Zersetzung dieses Esters seine Entstehung.

649. Öl von Eucalyptus virgata.

Das Öl von *Eucalyptus virgata* Sieb. („Ironbark") gehört zu den merkwürdigsten Eucalyptusölen, denn es enthält soviel Eudesmol, daß es häufig bei der Destillation schon im Kühler erstarrt[2]). Es besteht weiterhin zu einem erheblichen Teil aus l-Phellandren und zu etwa 21 % aus Cineol (Resorcinmethode). $d_{15°}$ 0,8883 und 0,9154; $\alpha_D - 20,9$ und $- 35,8°$; $n_{D16°}$ 1,5015[1]); V. Z. 3,3 und 5,76; klar löslich in 1 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute beträgt ca. 0,79 %.

650. Öl von Eucalyptus patentinervis.

Eucalyptus patentinervis R. T. Baker („Bastard mahogany") findet sich in Neusüdwales. Das Öl wurde von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,254 % gewonnen. Es enthält Citral

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Baker u. Smith, Research, p. 194, 212. — A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 56. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 273.

[3]) Research, p. 196.

(durch die Naphthocinchoninsäure gekennzeichnet), ein Sesquiterpen und vielleicht auch Limonen. d_{15° 0,8735; $[\alpha]_D$ — 17,4°; n_{D16° 1,4948[1]); S. Z. 2,46; E. Z. 3,74; V. Z. nach Actlg. 63,3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

651. Öl von Eucalyptus apiculata.

Zu den strauchartigen Eucalypten gehört der in Neusüdwales bekannte *Eucalyptus apiculata* Baker et Smith. Baker und Smith[2]) destillierten aus den Blättern 0,65 % Öl, das im Rohzustand von hell orangebrauner Farbe war. Es bestand aus Pinen, Piperiton und einer kleinen Menge Cineol. d_{15° 0,9056 und 0,9112; $[\alpha]_D$ — 8,56 und — 9,27°; n_{D16° 1,4934[1]); V. Z. 8,7 und 10,05; E. Z. nach Actlg. 39,74; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

652. Öl von Eucalyptus citriodora.

Eucalyptus citriodora Hook. wurde früher als eine Varietät von *Eucalyptus maculata* betrachtet, ist aber nach Baker und Smith[3]) eine gute Art. Der in Queensland heimische Baum liebt steinigen Boden und ist mit Erfolg auch in Indien, Sansibar und am Magdalenenstrom angepflanzt worden[4]).

Das durch einen angenehmen, citronellartigen Geruch ausgezeichnete Öl wird wegen seiner großen Ausgiebigkeit vielfach als Seifenparfüm benutzt. Es wird nach Baker und Smith in einer Ausbeute von 0,586 % gewonnen. Das Rohprodukt zeigt die Konstanten: d 0,864, $[\alpha]_D$ — 1,15°, n_{D16° 1,4651 bis 1,4678[5]), V. Z. 7,5, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[6]) fanden bei Handelsölen: d_{15° 0,870 bis 0,905, α_D inaktiv oder schwach rechts, bis + 2°[7]), n_{D20° 1,454 bis 1,461, löslich in 1 bis

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 46.

[2]) Research, p. 198. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. I. p. 285.

[3]) Research, p. 199.

[4]) v. Müller, Select extra-tropical plants, IX. Edition, Melbourne 1895, p. 187.

[5]) Smith, *loc. cit.* 47.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 30; Oktober **1907**, 35.

[7]) Ein von der Firma über London erhaltenes Öl (Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 30) drehte merkwürdigerweise stark links, α_D — 15° 52′.

1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, zuweilen mit geringer Opalescenz; manche Öle lösen sich auch schon in 4 bis 6 Vol. 70 %igen Alkohols. Ein indisches Produkt[1]) verhielt sich ganz ähnlich: $d_{15°}$ 0,8686, α_D + 0° 20', löslich in 5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Das Öl enthält als Hauptbestandteil Citronellal, daneben geringe Mengen Pinen, aber weder Phellandren noch Cineol. An Citronellal fanden Baker und Smith 91 %, Schimmel & Co. bestimmten bei 1 stündiger Acetylierungsdauer 80 bis 92 %, bei 2 stündiger[2]) Acetylierungsdauer bis zu 98,5 % acetylierbarer Bestandteile.

An zwei von Mauritius stammenden Ölen von *Eucalyptus citriodora* hat man im Imperial Institute in London[3]) folgende Eigenschaften ermittelt: $d_{15°}$ 0,877 und 0,879, $\alpha_{D21°}$ + 0° 4' und + 1° 16', lösl. in 3 und 2,6 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen betrug 81,1 und 87,1 %. Beide Öle rochen kräftig nach Citronellal.

653. Öl von Eucalyptus marginata.

Baker und Smith[4]) erhielten aus den Jugendblättern des „Jarrah" genannten, in Südwestaustralien vorkommenden *Eucalyptus marginata* Sm. 0,20 und aus den älteren Blättern 0,24 % Öl. Ersteres zeigte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8889, α_D — 10,4°, $n_{D16°}$ 1,4946, letzteres $d_{15°}$ 0,9117, α_D — 8,5°, $n_{D16°}$ 1,4946, löslich in 1 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Phellandren wurde nicht gefunden. Pinen und Cineol waren in geringer Menge vorhanden. Ferner enthielt das Öl Cymol, ein Sesquiterpen und Aromadendral, das durch sein Oxim gekennzeichnet wurde. Die hochsiedenden Bestandteile des Öls zeigten eine blaue Farbe.

654. Öl von Eucalyptus salubris.

Eucalyptus salubris F. v. M. („Gimlet gum") ist einer der stattlichsten Waldbäume Westaustraliens. Sein Öl wurde von Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 1,391 % gewonnen. Es

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 35.

[2]) Vgl. Bd. I. S. 598.

[3]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 48.

[4]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 383.

[5]) *Ibidem* 358.

besaß einen starken Aromadendralgeruch. $d_{15°}$ 0,902; α_D —5,8°; $n_{D16°}$ 1,4841; V.Z. 18,88. In 10 Vol. 70%igen Alkohols war das Öl unlöslich, löste sich aber in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Es ist ziemlich reich an hochsiedenden Bestandteilen, indem nur 66% unter 183° übergingen. In der über 214° siedenden Fraktion war reichlich Aromadendral enthalten. Weiter wurden in dem Öl gefunden d-Pinen, Cymol, Eucalyptol (ca. 10%) und Ester, die wahrscheinlich in der Hauptsache aus Geranylacetat bestanden. Das Öl verdankt seine Linksdrehung der Anwesenheit des Aromadendrals.

655. Öl von Eucalyptus Staigeriana.

Der „Lemon-scented iron bark" (*Eucalyptus Staigeriana* F. v. M.) enthält in seinen Blättern 2,75 bis 3,36% eines angenehm nach Citronen und Verbena riechenden Öls, für das Schimmel & Co.[1]) die Dichte 0,880 bis 0,901 angeben. Nach Baker und Smith[2]) besitzt das Rohöl, das in einer Ausbeute von 2,5% aus den Blättern gewonnen wurde, folgende Eigenschaften: $d_{16°}$ 0,8708, α_D —43,1°, $n_{D16°}$ 1,4871, nicht löslich in 6 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthält ca. 60% l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°), 13% Geraniol(?), 8% Geranylacetat(?) und 16% Citral.

656. Öl von Eucalyptus Thozetiana.

Das Öl von *Eucalyptus Thozetiana* F. v. M. („Lignum vitae") wird nach Baker[3]) nur in äußerst geringer Ausbeute erhalten. Das leichtbewegliche Produkt ($d_{16°}$ 0,9257; $n_{D16°}$ 1,5026) besteht wahrscheinlich größtenteils aus esterartigen Verbindungen.

657. Öl von Eucalyptus odorata.

Eucalyptus odorata Behr („Box-tree; peppermint gum-tree") ist ein über Südaustralien, Victoria und Neusüdwales verbreiteter Baum, dessen Öl nach Maiden[4]) in einer Ausbeute von 1,4%

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 20.

[2]) Pharmaceutical Journ. 76 (1906), 571. Vgl. Maiden, A critical revision of the genus eucalyptus, Vol. II. p. 69.

[3]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1906, 305; Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 42.

[4]) The useful native plants of Australia, p. 272.

aus frischen Blättern gewonnen wird. Nach Baker und Smith[1]) kann die Ausbeute nicht so hoch sein.

Eigenschaften. d 0,899 bis 0,922; Sdp. 157 bis 199°. (Maiden, *loc. cit.*) d 0,9042; $[\alpha]_D + 2{,}43°$; V.Z. 3,41; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. (Baker und Smith) $n_{D16°}$ 1,4775[2]); $d_{16°}$ 0,903 (Rohöl) und $d_{18°}$ 0,909 (rektifiziertes Öl)[3]).

Zusammensetzung. Das Öl ist oft so reich an Cineol (identifiziert durch die Bromwasserstoffverbindung), daß es im Kältegemisch zu einer festen Masse erstarrt. Aus dem Rektifikationsrückstand schieden Schimmel & Co.[3]) mit Hilfe der Bisulfitverbindung große Mengen Cuminaldehyd ab, der zur Kennzeichnung durch Oxydation in Cuminsäure übergeführt wurde. Nach Baker und Smith *(loc. cit.)* soll hier nicht Cuminaldehyd, sondern Aromadendral vorliegen, durch eine spätere Untersuchung haben Schimmel & Co. aber bewiesen, daß Cuminaldehyd in Eucalyptusölen vorkommt (Siehe Öl von *Eucalyptus hemiphloia*, S. 283.). Es ist daher wahrscheinlich, daß außer dem bestimmt nachgewiesenen Cuminaldehyd das ähnlich riechende Aromadendral vorhanden ist. Ferner gehört auch d-Pinen zu den Bestandteilen des Öls. Schimmel & Co. erhielten bei Handelsölen zuweilen eine starke Phellandrenreaktion.

658. Öl von Eucalyptus Baileyana.

Eucalyptus Baileyana F. v. M.[4]), ein stringybark, kommt in Neusüdwales und Queensland vor. Die frischen Blätter geben bei der Destillation 0,9 % Öl: Sdp. 160 bis 185°, d 0,940. Es enthält etwa 30 % Cineol.

659. Öl von Eucalyptus Loxophleba.

Eucalyptus Loxophleba Benth.[5]) heißt wegen seines häufigen Vorkommens in der Nähe der Stadt York im Volksmunde „York

[1]) Research, p. 211.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 19.

[4]) Maiden, The useful native plants of Australia, p. 266; Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19. — Siehe auch Research, p. 202.

[5]) E. J. Parry, Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 198. In der Abhandlung steht *Toxophleba* statt *Loxophleba*.

gum". Das Öl hat einen höchst unangenehmen Geruch und reizt die Atmungsorgane zu heftigem Husten. $d_{15,5°}$ 0,8828; α_D ca. +5°. Es enthält Phellandren und Cineol, die Menge des letzteren wird auf 15 bis 20 % geschätzt. Beim Schütteln mit Bisulfit verlor das Öl 20 % seines Volumens, was auf bedeutende Quantitäten von Aldehyden und Ketonen schließen läßt. Amylalkohol, von dem im Öl von *E. Globulus* kleine Mengen nachgewiesen wurden und dem wahrscheinlich zum Teil die zum Husten reizende Wirkung dieses Öls zukommt, ist nicht vorhanden.

660. Öl von Angophora lanceolata.

Aus den Blättern von *Angophora lanceolata* Car. (Familie der *Myrtaceae*) erhielten Baker und Smith[1]) 0,09 % Öl, in dem sie Aromadendren durch die Farbreaktion mit Brom nachwiesen.

661. Öl von Leptospermum scoparium.

C. E. Atkinson[2]) beschreibt das ätherische Öl des von den Einheimischen Neu-Seelands *„Manuka"* genannten Strauches *Leptospermum scoparium* Forst. (Familie der *Myrtaceae*) als eine braune Flüssigkeit von aromatischem Geruch und herbem, zusammenziehendem Geschmack. $d_{12°}$ 0,916; Erstarrungspunkt —17°. Es siedet zwischen 223 und 280°, zum großen Teil um 260°.

662. Öl von Leptospermum Liversidgei.

Das Öl von *Leptospermum Liversidgei* Baker et Smith ist von Baker und Smith[3]) dargestellt worden. Das Rohöl war unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 80 %igem; $d_{15°}$ 0,8895; α_D +9,2°; $n_{D16°}$ 1,4903. Bei 170° destillierten 20 % des Öls ($d_{15°}$ 0,8624; α_D +32,5°; $n_{D16°}$ 1,4774), zwischen 195 und 225° 30 % ($d_{15°}$ 0,8892; α_D +5,7°; $n_{D16°}$ 1,4892). Die Hauptbestandteile sind Citral (35,0 %; Naphthocinchoninsäure, Smp. 199°), ferner Geraniol (9,74 %), Geranylacetat (5,35 %) und d-Pinen

[1]) Research, p. 248, 274.

[2]) Pharmaceutical Journ. **69** (1902), 369.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **39** (1905), 124; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 49.

(25 %; Nitrosochlorid, Smp. 103°), schließlich, neben Unbestimmbarem, ein Sesquiterpen (24,91 %; $d_{15°}$ 0,9024; $n_{D16°}$ 1,5052). Limonen und Phellandren wurden nicht gefunden.

663. Cajeputöl.

Oleum Cajeputi. — Essence de Cajeput. — Oil of Cajuput.

Herkunft und Gewinnung. Cajeputöl wird aus den frischen Blättern und Zweigspitzen verschiedener Arten der zur Familie der *Myrtaceae* gehörigen Gattung *Melaleuca*, besonders von *M. Leucadendron* L. und der als *M. minor* Smith (*M. Cajeputi* Roxb., *M. viridiflora* Gärtn.) unterschiedenen Abart destilliert. Diese bis zu 15 m hohen Bäume sind in Hinterindien, auf den Inseln der indischen Meere, dem nördlichen Australien, Queensland und Neusüdwales einheimisch.

Cajeputöl wird auf einigen Inseln der Molukken von den Eingeborenen in primitiver Weise gewonnen. Nach Angabe von C. G. C. Reinwardt[1]) wurde das Öl früher nur auf Buru dargestellt. Im Jahre 1821 gab es auf dieser Insel nur drei Destillationsapparate, 1855 wurden deren schon 50 gezählt. In neuerer Zeit wird dieser Betrieb auch auf Ceram ausgeführt; Martin[2]), der im Jahre 1891 bis 1892 bei seiner Reise in die Molukken Ceram und Buru besuchte, beschreibt die durch nebenstehende Abbildung veranschaulichte Gewinnungsweise folgendermaßen:

„Über einer roh zusammengemauerten Feuerstätte steht ein Faß von 1 m Höhe (Fig. 22*a*), das als Destilliergefäß dient; in dieses preßt man die Blätter der *Melaleuca* und füllt den Behälter zur Hälfte mit Wasser. Darauf wird ein metallener Helm *(b)* aufgesetzt, den die Leute von Ambon oder Java erhalten und dessen Schnabel in einem zweiten, etwas größeren und als Kühlapparat dienenden Fasse *(c)* endigt. Letzterm wird durch ein Bambusrohr *(d)* von oben her, mittels eines kleinen Rinnsals am Gehänge eines Hügels, Wasser zugeführt. Das ätherische Öl der Pflanze geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich nach dem Erkalten wieder ab. Wasser und Öl gelangen alsdann

---

[1]) Reinwardt's Reis naar het oostelijk gedeelte van den Indischen Archipel in het jaar 1821. Amsterdam 1858, S. 473.

[2]) K. Martin, Reisen in den Molukken. Leiden 1894, S. 259.

durch ein kleines Ausflußrohr am untern Teile des Kühlfasses in eine aus Kokosnuß hergestellte Schale, die wiederum mittels einer kurzen Röhre in den Hals einer Flasche mündet. Meist sieht man eine der viereckigen Branntweinflaschen, wie sie überall in Indien anzutreffen sind, zu diesem Zwecke verwendet. Eine solche ist nun am Boden mit einer kleinen Öffnung versehen und steht in einem mit Wasser gefüllten kleinen Trog *(e)*, sodaß sie anfangs ebenfalls von Wasser erfüllt ist. Das Destillationsprodukt verdrängt aber allmählich das Wasser aus der Flasche,

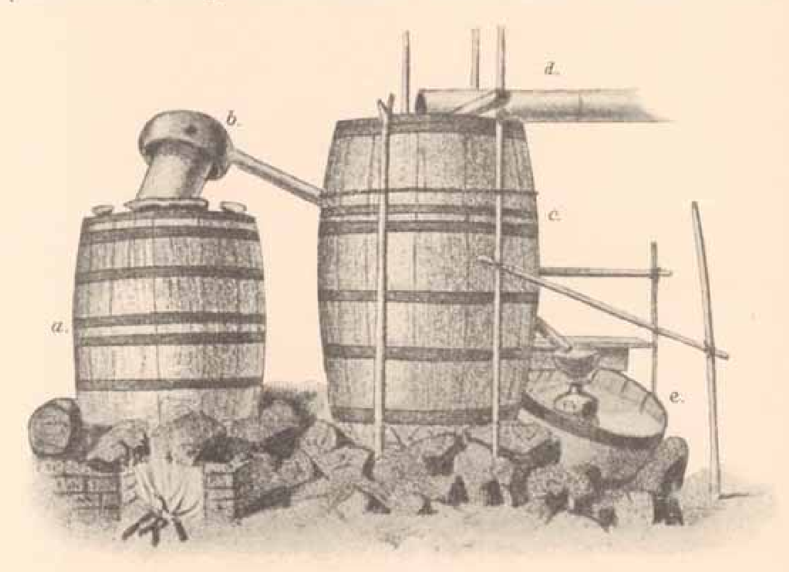


Fig. 22. Cajeputöldestillation auf Ceram (Molukken).

und das mit dem Öl übergegangene Wasser vermag ebenfalls aus der am Boden befindlichen Öffnung in den Trog zu fließen, bis schließlich die ganze Flasche mit dem Öl angefüllt ist und ausgehoben werden kann, indem man das Loch an ihrem Boden einfach mit dem Finger unter Wasser abschließt. Die Ausbeute an Öl beträgt bei einer solchen Vorrichtung täglich etwa 1½ Liter. Bekanntlich ist die lichtblaugrüne Flüssigkeit als flüchtiges Reizmittel in Europa sehr geschätzt, auf Buru selbst benutzt man sie als Hausmittel bei allen nur denkbaren Krankheiten."

Das Öl wird in leere Wein- und Bierflaschen gefüllt, von denen je 25 Stück in eine aus den Blattstielen der Sagopalme[1]) *(Metroxylon)* gefertigte Kiste verpackt werden. Als Packmaterial dienen die ausdestillierten Cajeputblätter. Der Hauptstapelplatz für Cajeputöl ist Makassar auf Celebes.

Produktion und Handel. Die Gesamtausfuhr an Cajeputöl von Makassar betrug nach den Statistiken dieses Hafenplatzes[2]):

1905 . . .	3935 Körbe[3])	1909 . . .	1488 Körbe
1906 . . .	3713 „	1910 . . .	1739 „
1907 . . .	3695 „	1911 . . .	2007 „
1908 . . .	2950 „	1912 . . .	2579 „

In der Statistik sind nicht einbegriffen die von der Insel Buru direkt nach Europa, meist in Eisentrommeln verschifften Mengen Cajeputöl.

Früher ging die Hauptmenge des Öls über Java und Singapore nach Britisch-Indien, und nur ein kleiner Teil kam über Amsterdam, Hamburg und London auf den europäischen Markt. Neuerdings geht der Hauptteil nach den Vereinigten Staaten, wo das Öl von seiner früheren Beliebtheit nichts eingebüßt zu haben scheint.

Eigenschaften. Rohes Cajeputöl ist eine durch Kupfer grün bis blaugrün gefärbte Flüssigkeit, während das rektifizierte Öl farblos oder gelblich ist. Es hat den angenehmen, campherartigen Geruch des Cineols und einen aromatischen, etwas brennenden, hintennach kühlenden Geschmack. $d_{15°}$ 0,919 bis 0,930; α_D schwach links, bis $-3°40'$; $n_{D20°}$ 1,466 bis 1,471. Löslich in 1 Vol. und mehr 80%igen, bisweilen schon in 2,5 bis 3 Vol. 70%igen Alkohols.

---

[1]) Eine Abbildung einer solchen Kiste findet sich in Tschirchs Indische Heil- und Nutzpflanzen. Berlin 1892. Tafel 75 u. S. 127.

[2]) In den letzten Jahren führen die offiziellen Ausfuhrlisten von Makassar Cajeputöl nicht mehr auf. Die Zahlen für 1911 und 1912 sind dem Bericht des britischen Vizekonsuls dort entnommen. Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 16; Oktober **1910**, 21; Oktober **1911**, 21; Oktober **1913**, 29.

[3]) Ein Korb enthält 25 Flaschen mit rund 600 g Netto = rund 15 kg. Es kommen aber auch Körbe mit etwa 30 kg Nettoinhalt vor, die in der Statistik nicht besonders berücksichtigt werden. Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 25.

Bei sehr starker Abkühlung mit flüssiger Kohlensäure und Äther erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. Das Kupfer läßt sich aus dem Öl durch Schütteln mit konzentrierter Weinsäurelösung, aber nicht mit Wasser, entfernen. H. C. Prinsen-Geerligs[1]) glaubt dies Verhalten darauf zurückführen zu müssen, daß das Cajeputöl geringe Mengen Butter- und Valeriansäure, frei und verestert, enthält und daß diese das Kupfer in Lösung halten. Neben Kupfer kommt im rohen Öl, wie aus dessen spektroskopischem Verhalten hervorgeht, Chlorophyllan[2]), oxydiertes Chlorophyllgrün, vor.

Außerdem enthält Cajeputöl manchmal auch ein hochsiedendes, blaues Öl.

Verfälschungen sind bei Cajeputöl beobachtet worden mit Kokosfett[3]), Petroleum[3])[4]) und Eucalyptusöl[4])[5]).

Zusammensetzung. Die ersten chemischen Untersuchungen beschäftigten sich ausschließlich mit dem Hauptbestandteil des Cajeputöls, dessen elementare Zusammensetzung, $C_{10}H_{18}O$, schon von R. Blanchet[6]) im Jahre 1833 richtig erkannt wurde. Die Identität dieses von M. Schmidt[7]) „Cajeputenhydrat", von J. H. Gladstone[8]), sowie von C. R. A. Wright und Lambert[9]) „Cajeputol" genannten Körpers mit Cineol wurde von O. Wallach[10]) durch die Darstellung der Halogen- und Halogenwasserstoffverbindungen dargetan. Einen weitern Beweis dafür brachten O. Wallach und E. Gildemeister[11]) durch die Oxydation der entsprechenden Fraktion zu der bei 196 bis 197° schmelzenden Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$.

---

[1]) Chem. Weekblad 1 (1904), 931; Chem. Zentralbl. 1905, I. 95.

[2]) W. A. Tichomirow, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 27 (1888), 548; Jahresb. f. Pharm. 1888, 317.

[3]) A. G. Vorderman, Rev. intern. falsific. 12 (1899), 146; Chem. Zentralbl. 1899, II. 970.

[4]) J. C. Umney, Chemist and Druggist 63 (1903), 725.

[5]) E. J. Parry, *ibidem* 783.

[6]) Liebigs Annalen 7 (1833), 161.

[7]) Journ. chem. Soc. 14 (1862), 63. — Journ. f. prakt. Chem. 82 (1861), 189.

[8]) Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff. — Pharmaceutical Journ. III. 2 (1872), 746. — Jahresber. d. Chem. 1872, 815.

[9]) Berl. Berichte 7 (1874), 598. — Pharmaceutical Journ. III. 5 (1874), 234.

[10]) Liebigs Annalen 225 (1884), 315.

[11]) *Ibidem* 246 (1888), 276.

Ein andrer wichtiger, in Bezug auf seine Menge die zweite Stelle einnehmender Bestandteil des Cajeputöls ist das von R. Voiry[1]) aufgefundene feste, inaktive α-Terpineol[2]) vom Smp. 35°, das sowohl frei als auch in Form seines Essigsäureesters zugegen ist.

Terpene enthält das Öl nur sehr wenig; die linksdrehende, von 155 bis 165° siedende Fraktion gibt mit Salzsäure ein festes, linksdrehendes, bei 126 bis 128° schmelzendes Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$[1]), und besteht demnach teilweise aus l-α-Pinen.

Im Vorlauf finden sich verschiedene Aldehyde, und zwar erhielt Voiry durch Abscheiden mit Natriumbisulfit eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Valeraldehyds. Der zweite, nach Bittermandelöl riechende Aldehyd ist wahrscheinlich Benzaldehyd.

664. Niaouliöl.

Herkunft und Gewinnung. Der Niaoulibaum, *Melaleuca viridiflora* de Brongn. et Gris. (Familie der *Myrtaceae*), ist der Charakterbaum ungeheurer Strecken Neu-Kaledoniens. Der lichte Niaouliwald zieht sich zwischen Weideland und Urwald bis über 300 m Höhe hinauf. Das Öl wird aus den Blättern, die in frischem Zustand eine Ausbeute von 2,5 % geben, in verschiedenen Betrieben gewonnen, besonders in der Nachbarschaft von Gomen, woher es die in Frankreich gebräuchliche Bezeichnung „Gomenol"[3]) erhalten hat.

Eigenschaften. Niaouliöl ist in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung dem Cajeputöl außerordentlich ähnlich. $d_{15°}$ 0,908 bis 0,929; α_D schwach rechts oder (meist) links; $n_{D20°}$ 1,47225 (1 Bestimmung). S. Z. 1,3; E. Z. 7,4 (1 Bestimmung). Löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Von 70 %igem Alkohol sind 4 bis 25 Vol. zur klaren Lösung erforderlich.

Zusammensetzung.[4]) Die Stelle des l-α-Pinens im Cajeputöl vertritt beim Niaouliöl das d-α-Pinen, aus dem ein rechtsdrehendes,

---

[1]) Compt. rend. **106** (1888), 1538. — Bull. Soc. chim. II. **50** (1888), 108. — Journ. de Pharm. V. **18** (1888), 149.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 7.

[3]) Bullet. Gén. de Thérap. **136**, 1; Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 241.

[4]) G. Bertrand, Bull. Soc. chim. III. **9** (1893), 432; Compt. rend. **116** (1893), 1070. — R. Voiry, Contribution à l'étude chimique des huiles essentielles de quelques Myrtacées. Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris 1888.

festes Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ erhalten wurde. Den Hauptbestandteil (35 bis 60 %) bildet Cineol, das von einem linksdrehenden Körper vom gleichen Siedepunkt (l-Limonen?) begleitet wird. Etwa 30 % machen kristallisiertes α-Terpineol (Smp. 35°) und dessen Valeriansäureester aus; außerdem sind Spuren von Essigsäure- und Buttersäureestern anwesend. Mit Bisulfit schüttelte Bertrand zwei Aldehyde aus dem Öl aus, von denen der eine nach Valeraldehyd roch, der andre den Geruch des Bittermandelöls besaß und bei 180° siedete (Benzaldehyd?). Der unangenehme Geruch des rohen Öls wird durch schwefelhaltige Substanzen verursacht.

665. Öl von Melaleuca acuminata.

Die Blätter von *Melaleuca acuminata* F. v. Müll. liefern ein farbloses Öl von schwach an Wacholderbeeren erinnerndem Geruch. d 0,892; $\alpha_D - 15°20'$. Es enthält viel Cineol[1]).

666. Öl von Melaleuca bracteata.

Das von R. T. Baker und H. G. Smith[2]) aus Blättern und Zweigspitzen der *Melaleuca bracteata* F. v. Müll. in einer Ausbeute von 0,643 bis 0,964 % gewonnene Öl zeigte die Konstanten: $d_{18°}$ 1,032 bis $d_{19°}$ 1,0358, $\alpha_D - 1,4$ bis $-3,1°$, $n_{D20°}$ 1,5325 bis 1,535, S. Z. 0,7 bis 1,26, V. Z. 5,3 bis 20,8, E. Z. des verseiften Öls nach Actlg. 24,57, löslich in 0,7 bis 0,8 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält 0,36 % Eugenol (Smp. der Benzoylverbindung 68 bis 69°), 0,33 % freie Zimtsäure sowie gebundene Zimtsäure (Smp. 133°), Spuren Zimtaldehyd, wenig l-Phellandren (Smp. des Nitrits 120°), Cinnamylcinnamat (?) und 70 % Methyleugenol (nach Zeisel bestimmt), das durch die Darstellung des Bromids vom Smp. 77 bis 78° und durch Oxydation zu Veratrumsäure vom Smp. 178 bis 179° charakterisiert wurde.

Eine von Schimmel & Co.[2]) untersuchte Probe war von gelblicher Farbe und hatte einen angenehmen, etwas an Champacaöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 1,0422; $\alpha_D - 1°10'$; $n_{D20°}$ 1,53428; S. Z. 0,4; E. Z. 20,8; E. Z. nach Actlg. 31,0; löslich in 1,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 44.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 44 (1911), 601; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 88.

667. Öl von Melaleuca decussata.

Zweige und Blätter von *Melaleuca decussata* R. Br. geben bei der Destillation 0,037 % Öl. d 0,938; Sdp. 185 bis 209°. Geruch und Geschmack sind denen des Cajeputöls sehr ähnlich[1]).

668. Öl von Melaleuca ericifolia.

Die Blätter von *Melaleuca ericifolia* Sm. liefern 0,033 % Öl, das ebenfalls dem Cajeputöl ähnlich ist. d 0,899 bis 0,902. Es siedet zwischen 149 und 184°[1]), ist rechtsdrehend[2]) und enthält Cineol.

669. Öl von Melaleuca genistifolia.

Nach einer alten Angabe von Bosisto enthält *Melaleuca genistifolia* Sm. 0,07 % Öl. Baker und Smith[3]) erhielten aus den Blättern und Zweigspitzen, die an der Küste von Neusüdwales gesammelt waren, 0,526 % Öl, das von hellgelber Farbe war und deutlich nach Terpentinöl roch. Es zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8807, $\alpha_D + 32,7°$, $n_{D22°}$ 1,4702, V. Z. 6,8, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. In einer Fraktion vom Sdp. 154 bis 158° wurde d-α-Pinen nachgewiesen (Nitrosochlorid, Smp. 104°); ein Anteil vom Sdp. 162 bis 183° enthielt Cineol (2 %, berechnet auf das ursprüngliche Öl; Resorcinmethode). In den höchstsiedenden Fraktionen kommt ein Sesquiterpen vor. Das Pinen ist zu 80 bis 90 % im Öl vorhanden.

670. Öl von Melaleuca gibbosa.

Das von Baker und Smith[4]) zur Destillation verwandte Material bestand aus Blättern und Zweigspitzen von *Melaleuca gibbosa* Labill., die in Tasmanien gesammelt waren. Die Ölausbeute betrug 0,158 %, das Rohöl war dunkelgelb und roch nach Cineol und Pinen: $d_{15°}$ 0,9138, $\alpha_D + 4,5°$, $n_{D20°}$ 1,4703,

---

[1]) J. H. Maiden, The useful native plants of Australia. London und Sydney. 1889, p. 275.

[2]) J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff.; Pharmaceutical Journ. III. 2 (1872), 746; Jahresber. d. Chem. 1872, 815.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 365; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 84.

[4]) *Loc. cit.* 369.

V. Z. 9,9, unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. 61,5 % des Öls bestanden aus Cineol (nach der Resorcinmethode bestimmt). Ein wichtiger Bestandteil ist ferner d-α-Pinen (Smp. des Nitrosochlorids 104°), während die hochsiedenden Anteile ein Sesquiterpen und vielleicht auch Terpinylacetat enthalten.

671. Öl von Melaleuca Leucadendron var. lancifolia.

Von der über Australien und das ganze malaiische Gebiet weitverbreiteten Stammpflanze des Cajeputöles, *Melaleuca Leucadendron* L., kommen nach R. C. Cowley[1]) in Queensland 7 Varietäten vor. Eine Varietät, *M. L.* var. *lancifolia,* ein im Brisbane-Distrikt unter dem Namen „Tea-tree"[2]) bekannter, etwa 20 Fuß hoher Baum mit ungefähr 8 cm langen Blättern, liefert in schlechter Ausbeute (wieviel gibt der Autor nicht an) ein ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: d 0,922, $\alpha - 3°$, n 1,4623. Das farblose Öl hatte einen deutlichen Cajeputgeruch und enthielt 45 % Cineol. (Nach welcher Methode das Cineol bestimmt wurde, ist nicht angegeben).

Ein früher von Schimmel & Co.[3]) untersuchtes Öl bestand größtenteils aus Cineol. $d_{15°}$ 0,955; $\alpha_D - 3°38'$.

672. Öl von Melaleuca linariifolia.

Baker und Smith[4]) stellten bei im September destillierten Blättern und Zweigspitzen von *Melaleuca linariifolia* Sm. eine Ausbeute von 1,214 % Öl fest. Das Rohöl war blaßgelb und von terpentinartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,9129; $\alpha_D + 2,5°$; $n_{D22°}$ 1,4741; V. Z. 6,4; E. Z. nach Acetylierung 40,3; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei 10 Vol. leichte Trübung.

Bei der Destillation gingen 52 % zwischen 175 und 183° über, weitere 23 % bis 250°. Pinen und Phellandren enthält

[1]) Chemist and Druggist **76** (1910), 832.

[2]) Die Melaleucen werden nach Baker u. Smith ganz allgemein als „Tea-tree" bezeichnet.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 45.

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **40** (1906), 65; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 15.

das Öl nicht, der Gehalt an Cineol ist gering. In den zuerst übergehenden Anteilen waren kleine Mengen von Aldehyden nachweisbar; der im Öl enthaltene Alkohol scheint mit dem im Öl von *M. thymifolia* vorhandenen identisch zu sein. Die hochsiedenden Anteile enthalten ein Sesquiterpen.

Schimmel & Co.[1]) untersuchten ein farbloses Destillat von eigenartig aromatischem Geruch; $d_{15°}$ 0,9109; $\alpha_D + 3°$; löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr als 3 Vol. Opalescenz; es enthielt beträchtliche Mengen Cineol, außerdem konnte dem Öl mit Bisulfit ein Aldehyd entzogen werden, der wahrscheinlich mit Citronellal identisch ist; die zur Verfügung stehende Ölmenge war so gering, daß ein chemischer Nachweis dafür nicht erbracht werden konnte.

673. Öl von Melaleuca nodosa Sm.

Baker und Smith[2]) erhielten aus den um Mitte Juni gesammelten Blättern und Zweigspitzen 0,664 % ätherisches Öl. Das Rohöl war hellgelb und besaß einen terpentinartigen Geruch, der durch kleine Mengen Aldehyd (Butyl- oder Valeraldehyd?) etwas verdeckt wurde. Die Konstanten des Rohöls waren folgende: $d_{15°}$ 0,8984, $\alpha_D + 11,6°$, $n_{D18°}$ 1,4689, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 7,24; 33 % Cineol, nach der Phosphorsäuremethode bestimmt. Bei der Rektifikation gingen 92 % unter 183° über; das Öl enthält nur wenig hochsiedende Bestandteile, unter denen ein Sesquiterpen ist; Phellandren konnten die Verfasser in dem Öle nicht nachweisen. Es besteht hauptsächlich aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid) und Cineol, sodaß sein Handelswert nur gering ist.

674. Öl von Melaleuca pauciflora.

Baker und Smith[3]) verarbeiteten von der Küste in Neusüdwales stammende Blätter und Zweigspitzen von *Melaleuca*

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 13. — Ältere Literatur über dieses Öl: Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff.; Pharmaceutical Journ. III. **2** (1872), 746; Jahresber. d. Chem. **1872**, 815. — Maiden, *loc. cit.* 279.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **41** (1907), 207; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 22.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 312; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 84.

pauciflora Turcz. und gewannen 0,3 % Öl, das von dunkelbernsteingelber Farbe und etwas dickflüssig war. Es hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9302, $\alpha_D + 3,3°$, $n_{D24°}$ 1,4921, V. Z. 8,25, kaum löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 8,7 % Cineol (nach der Resorcinmethode ermittelt). Eine andre Portion Öl zeigte: $d_{15°}$ 0,9552, $n_{D24°}$ 1,4923; Pinen wurde nicht gefunden, wahrscheinlich enthält es Limonen oder Dipenten. Möglicherweise kommen in dem Öl Terpinylacetat sowie ca. 5 % freies Terpineol vor. Nicht weniger als 67 % des Öls gingen von 260 bis 270° über. Der Hauptbestandteil scheint demnach ein Sesquiterpen zu sein. Das zwischen 260 und 270° siedende Produkt hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9364, $\alpha_D + 8,5°$, $n_{D21°}$ 1,5004. Es gibt charakteristische Farbreaktionen mit Eisessig und Schwefelsäure (Rotfärbung), mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Grünfärbung) und mit Bromdämpfen (Blaufärbung), beim Stehen geht letztere Farbe über Violett in Grün über. Es scheint, daß dieses Sesquiterpen in den hochsiedenden Anteilen von vielen Melaleucaölen vorkommt.

675. Öl von Melaleuca squarrosa.

Die Blätter von *Melaleuca squarrosa* Sm. geben 0,002 % Öl von grüner Farbe und unangenehmem Geschmack[1]).

676. Öl von Melaleuca trichostachya.

Das Öl von *Melaleuca trichostachya* Lindl.[2]) ist von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 1,25 bis 2,58 % aus den trocknen Blättern gewonnen worden und hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9144 bis 0,9153, $\alpha_D + 2,3$ bis $+ 3,1°$, $n_{D20°}$ 1,4636 bis 1,4655, V. Z. 2,1 bis 2,8, E. Z. nach Actlg. 13,9, lösl. in 1,3 Vol. 70 %igen Alkohols. Außer ca. 80 % Cineol (nach der Resorcinmethode bestimmt) enthält das Öl vielleicht Pinen. Von Estern wurde Terpinylacetat nachgewiesen. Das Terpineol wurde durch die Reaktion mit Jodwasserstoffsäure (Bildung von Dipentendihydro-

[1]) Maiden, *loc. cit.* p. 279.

[2]) Nach Baker u. Smith sind *Melaleuca trichostachya* und *M. linariifolia* keine Synonyma, wie es der Index Kewensis angibt, sondern gute Arten.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 44 (1910), 592; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 88.

jodid vom Smp. 77°) gekennzeichnet. Außerdem finden sich in dem Öl Spuren Phenole und niedrigsiedender Aldehyde sowie ein Sesquiterpen (?) von der Dichte 0,934; n_D 1,4985.

677. Öl von Melaleuca thymifolia.

Melaleuca thymifolia Sm. heißt in Australien „Thyme-leaved tea tree". Im Monat April destillierte Blätter gaben nach Baker und Smith[1]) 2,28 % ätherisches Öl, das von schwach gelber Farbe war und sich ganz wie ein gutes, cineolreiches Eucalyptusöl verhielt, nur daß es wesentlich schlechter löslich war. $d_{15°}$ 0,9134; $\alpha_{D23°}$ + 2,1°; $n_{D23°}$ 1,4665; V. Z. 3,1; E. Z. nach Actlg. 33,6; das Öl ist unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löst sich aber schon in 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols, doch tritt bei weiterem Alkoholzusatz alsbald Trübung ein; gegenüber 90 %igem Alkohol verhält es sich ähnlich.

Das Öl siedet größtenteils (86 %) zwischen 172 und 183°. Der nach der Phosphorsäuremethode ermittelte Cineolgehalt betrug 53 %; außerdem waren ganz geringe Mengen von Aldehyden zugegen, während Pinen und Phellandren nicht nachgewiesen werden konnten. Der alkoholische Bestandteil des Öls scheint, dem Geruch nach zu urteilen, dem Borneol nahezustehen.

678. Öl von Melaleuca uncinata.

Im Monat März gesammelte Blätter und Zweigspitzen von *Melaleuca uncinata* R. Br. gaben nach Baker und Smith[2]) bei der Destillation 1,246 % eines gelblichen Öls. Das Rohöl verschiedener Destillationen, deren Dauer durchschnittlich 4 bis 5 Stunden betrug, hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9259, α_D + 7,2°, $n_{D15°}$ 1,4788, V. Z. 3,05, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Bei der fraktionierten Destillation gingen unter 172° nur 4 % über, von 172 bis 177° 41,6 %, von 177 bis 195° 24,8 %, von 195 bis 197° 2,6 %, höhersiedend waren 27 %; dieser Rückstand erstarrte nach einigen Tagen zu einer dicken Masse. Das Öl enthält viel Cineol, etwas d-α-Pinen (Nitrosochlorid), ein

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **40** (1906), 62; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 15.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **41** (1907), 196; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 21.

Sesquiterpen und eine kristallinische Substanz, die sich als ein Alkohol erwies, der nach wiederholter Reinigung schneeweiß war und bei 72,5° schmolz; $[\alpha]_D + 36,99°$ in alkoholischer Lösung. Dieser Körper, den die Verfasser Uncineol nennen, sublimiert in Nadeln; seine Formel ist $C_{10}H_{18}O$.

Ein früher von Schimmel & Co[1].) beschriebenes Öl ($d_{15°}$ 0,925; $\alpha_D + 1°40'$) enthielt als Hauptbestandteil Cineol.

679. Öl von Melaleuca Wilsonii.

Die Blätter von *Melaleuca Wilsonii* F. v. Müll. geben 0,024 % eines dem Cajeputöl ähnlichen Öls vom spez. Gewicht 0,925[2]).

680. Öl von Baeckea frutescens.

Das hellgelbe Öl der Blätter von *Baeckea frutescens* L. (Familie der *Myrtaceae*) besteht zum Teil aus einem Stearopten. $d_{27°}$ 0,883[3]).

681. Öl von Darwinia fascicularis.

Darwinia fascicularis Rudge (Familie der *Myrtaceae*), ein Strauch von 2 bis 5 Fuß Höhe, liefert bei der Destillation 0,3 bis 0,5 % eines sehr angenehm riechenden Öls[4]). Das Rohöl ist ziemlich dunkel gefärbt und hat das spezifische Gewicht 0,915 bei 19°. Durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wurde es so hell, daß der Drehungswinkel bestimmt werden konnte, $\alpha_D + 1,2°$; löslich war das Öl in 2 Vol. 90 %igen Alkohols, jedoch nicht in 70 %igem. Schimmel & Co.[5]) ermittelten bei einem Öl folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9232, $\alpha_D + 1°10'$, $n_{D20°} + 1,47205$, E. Z. 179,6 = 62,8 % Geranylacetat, E. Z. nach Actlg. 200,6 = 64,9 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Öl.

Durch die chemische Untersuchung[4]) wurde gefunden, daß das Öl 57 bis 65 % Geranylacetat und etwa 13 % eines freien, mit Essigsäureanhydrid leicht zu veresternden Alkohols enthielt, der höchstwahrscheinlich Geraniol ist.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 44.

[2]) Maiden, *loc. cit.* p. 280.

[3]) P. van Romburgh, Verslag Plantentuin Buitenzorg 1892, 57.

[4]) Baker u. Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 33 (1899), 163.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 17.

Die entsprechende Fraktion des mit alkoholischem Kali in der Kälte[1]) verseiften Öls gab mit Chlorcalcium eine feste Verbindung, die beim Zersetzen mit Wasser Geraniol lieferte. Bei der Oxydation entstand Citral, das durch die bekannte Citryl-β-naphthocinchoninsäure charakterisiert wurde.

Der saure Bestandteil des Esters ist, wie durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt wurde, in der Hauptsache Essigsäure, der wenig einer höhermolekularen Säure beigemischt ist.

682. Öl von Darwinia taxifolia.

Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. ist von Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 0,313 % erhalten worden. $d_{21°}$ 0,8734; $\alpha_D - 6,5°$; V. Z. 14,5 bis 16. Abgesehen von ca. 4 %, die niedriger siedeten, ging das Öl bei der Destillation zwischen 165 und 255° über. Die leichteste Fraktion enthielt l-Pinen, das durch seinen Siedepunkt und sein bei 103° schmelzendes Nitrosochlorid erkannt wurde. Cineol und Phellandren waren nicht nachweisbar. Der im Öl enthaltene Alkohol scheint, nach dem Geruch des verseiften Öls zu urteilen, Linalool zu sein. Die Acetylierung gab Werte, aus denen sich ein Gehalt von 7,9 % eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$ berechnete.

Familie: ARALIACEAE.

683. Öl von Aralia nudicaulis.

Das Rhizom der von Canada bis zu den südlichen Vereinigten Staaten Nordamerikas vorkommenden und dort unter dem Namen „Wild sarsaparilla" bekannten *Aralia nudicaulis* L. (Familie der *Araliaceae*) liefert nach W. C. Alpers[3]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,04 bis 0,12 % ätherisches Öl. Es ist hellgelb und besitzt einen eigentümlichen Geruch, der dem junger Karotten ähnlich ist. Bei der Destillation unter 80 mm Druck geht der größte Teil des Öls zwischen 185 und 195°, unter Atmosphären-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 16.

[2]) Baker u. Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 33 (1899), 163.

[3]) Americ. Journ. Pharm. 71 (1899), 370.

druck zwischen 260 und 270° über. Er besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Aralien, das bei 270° siedet und bei 18° das spezifische Gewicht 0,9107 (0,9086 bei 20°) und den Brechungsexponenten $n_D = 1,49936$ besitzt; das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in benzolischer Lösung zu —7 bis —8° ermittelt. Feste Derivate konnten nicht erhalten werden. Das Öl enthält noch einen sauerstoffhaltigen Körper, der seines hohen Siedepunktes wegen wohl in die Klasse der Sesquiterpenalkohole gehört. Die gegen 300° siedenden Anteile des Öls waren blau gefärbt.

Familie: UMBELLIFERAE.

684. Laretiaharzöl.

Das von der chilenischen Umbellifere *Laretia acaulis* Gill. et Hook. gewonnene Gummiharz riecht wie Galbanum und enthält Umbelliferon und ein bei 160° siedendes Terpen[1]).

685. Öl von Eryngium campestre.

Das in Südfrankreich aus dem frischen Kraut von *Eryngium campestre* L. (Familie der *Umbelliferae*) in einer Ausbeute von 0,088 % gewonnene Öl[2]) ist von schwach gelber Farbe und hat einen angenehmen, unbestimmten, entfernt an Moschuskörneröl erinnernden Geruch; $d_{15°}$ 0,9043; α_D — 5° 42′; $n_{D20°}$ 1,48518; E. Z. 10,47; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr; die verdünnte Lösung opalisiert schwach.

686. Öl von Eryngium foetidum.

Aus der in Java „*Walang doeri*" genannten Umbellifere *Eryngium foetidum* L. hat man in Buitenzorg 0,03 % Öl destilliert von den Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,905, α_D + 0° 42′, S. Z. 29,5, V. Z. 65, V. Z. nach Actlg. 327. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge färbt sich das Öl sehr dunkel, sodaß die Titration

---

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl. Leipzig 1906, I. S. 358.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 73.

ungenau wird. Aus dem Destillationswasser wurde durch Ausschütteln mit Benzol eine feste Säure (Smp. 165 bis 166°; S. Z. etwa 330) gewonnen[1]).

687. Kerbelöl.

Bei der Destillation der frischen Früchte des Gartenkerbels, *Anthriscus Cerefolium* Hoffm. *(Chaerophyllum sativum* Lam., Familie der *Umbelliferae)* erhielten E. Charabot und L. Pillet[2]) 0,0118 % eines hellgelben Öls von anisartigem, an Esdragon erinnerndem Geruch. Es besteht hauptsächlich aus Methylchavicol. Beim Behandeln des Öls mit alkoholischem Kali entstand Anethol (Smp. 20 bis 21°), das zur Identifizierung durch Oxydation in Anisaldehyd übergeführt wurde.

H. Gutzeit[3]) destillierte unreife Kerbelfrüchte und gewann aus 10 Kilo 27 g Öl. Im Destillationswasser wies er Äthyl- und Methylalkohol nach.

688. Osmorhizaöl.

Die Wurzel der in Nordamerika unter den Namen „Sweet Cicely", „Sweet root" und „Sweet anise" bekannten Umbellifere *Osmorhiza longistylis* DC. riecht deutlich nach Anis und Fenchel[4]). Hierdurch veranlaßt, unterwarf L. Eberhardt[5]) die Wurzel der Destillation und erhielt 0,63 % Öl vom spez. Gewicht 1,0114 bei 10°, das bei 10 bis 12° erstarrte und bei 16° wieder flüssig wurde.

Bei der Destillation begann das Öl bei 189° zu sieden; das Thermometer stieg dann rasch auf 225°; von 225 bis 230° ging die Hauptmenge über, während von 230 bis 280° nur ein kleiner Teil destillierte. Die von 226 bis 227° siedende Fraktion bestand, wie aus ihren Eigenschaften hervorging, aus Anethol. Bei der Oxydation wurde Anissäure vom Smp. 184° erhalten.

---

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 46; 1912, 57; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 44; April 1914, 48.

[2]) Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 368.

[3]) Liebigs Annalen 177 (1875), 382.

[4]) H. Green, Americ. Journ. Pharm. 54 (1882), 149.

[5]) Pharm. Rundsch. (New York) 5 (1887), 149.

Die um 250° siedenden Teile gaben mit Brom ein in rhombischen Tafeln kristallisierendes Bromid vom Smp. 139°. Die Natur des dieser Bromverbindung zu Grunde liegenden Körpers wurde nicht ermittelt.

689. Corianderöl.

Oleum Coriandri. — Essence de Coriandre. — Oil of Coriander.

Herkunft und Gewinnung. Corianderöl wird aus den durch Quetschen zwischen Walzen zerkleinerten Früchten[1]) von *Coriandrum sativum* L. destilliert. Für die fabrikmäßige Darstellung kommen eigentlich nur mährischer, thüringischer, russischer und ungarischer Coriander, deren Ausbeute 0,8 bis 1,0 % beträgt, zur Verwendung. Nur im Notfall wird auf Früchte andrer Herkunft die aber sämtlich bedeutend ärmer an Öl sind, zurückgegriffen. Von diesen sind zu nennen: Französischer (Ausbeute etwa 0,4 %), holländischer (0,6 %) und italienischer (0,5 %) Coriander. Noch weniger Öl liefern die großkörnigen marokkanischen Früchte, nämlich 0,2 bis 0,3 %, während die ostindischen mit nur 0,15 bis 0,2 % die niedrigste Ausbeute geben.

Die ausdestillierten und getrockneten Früchte dienen als Viehfutter. Sie enthalten 11 bis 17 % Proteïn und 11 bis 20 % Fett[2]).

Eigenschaften. Corianderöl ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Coriandergeruch und aromatischem, mildem Geschmack. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,885; $\alpha_D + 8$ bis $+13°$; $n_{D20°}$ 1,463 bis 1,476; S. Z. bis 5; E. Z. 3 bis 21. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols bei einer Temperatur von 20° klar auf.

Zusammensetzung. Durch die Untersuchung von A. Kawalier[3]) wurde als Hauptbestandteil des Öls ein Körper der Formel $C_{10}H_{18}O$ erkannt, dessen Alkoholnatur später B. Grosser[4]) feststellte. F. W. Semmler[5]) bezeichnete ihn als Coriandrol und fand, daß er eine offene Kette habe und zu den sogenannten

[1]) Die Früchte der Umbelliferen werden vielfach, wenn auch nicht ganz richtig, als Samen bezeichnet.

[2]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **42** (1893), 60.

[3]) Liebigs Annalen **84** (1852), 351. — Journ. f. prakt. Chem. **58** (1853), 226.

[4]) Berl. Berichte **14** (1881), 2485.

[5]) *Ibidem* **24** (1891), 206.

„olefinischen Camphern" gehöre. P. Barbier[1]) zeigte, daß Linalool und Coriandrol bis auf das entgegengesetzte Rotationsvermögen dieselben physikalischen Eigenschaften haben, und auch in ihrem chemischen Verhalten vollständig gleich sind. Beide geben bei der Oxydation denselben Aldehyd (Citral), spalten in gleicher Weise Wasser ab und lassen sich durch geeignete Behandlung in Geraniol überführen. Aus diesen Gründen muß daher das Coriandrol als die rechtsdrehende Modifikation des Linalools angesehen werden.

Was die Menge des im normalen Öl enthaltenen Linalools anbetrifft, so sind darüber von H. Walbaum und W. Müller[2]) Versuche angestellt worden. Die Bestimmung des freien Alkohols (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) ergab bei der gewöhnlichen Acetylierung 49,65 %; nach dem von Schimmel & Co. abgeänderten Boulezschen[3]) Verfahren wurden 67,5 % erhalten. Ein Versuch, durch Erwärmen des trocknen Öls in Toluollösung mit Natrium aus der Menge des verbrauchten Natriums den Alkoholgehalt zu bestimmen, ergab 75 %. Durch sorgfältiges Fraktionieren im Fabrikbetriebe ließen sich ca. 70 % d-Linalool gewinnen. Man kann demnach den Linaloolgehalt des Corianderöls zwischen 60 und 70 % annehmen.

Die übrigen Bestandteile des Corianderöls sind ebenfalls von Walbaum und Müller[2]) eingehend untersucht worden.

In den etwa 20 % des Öls betragenden Kohlenwasserstofffraktionen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen: i-α-Pinen durch das Nitrolbenzylamin vom Smp. 123 bis 124° und die i-Pinonsäure vom Smp. 104 bis 105°, d-α-Pinen[4]) durch die d-Pinonsäure vom Smp. 68,5 bis 70° ($[\alpha]_D + 89,40°$), β-Pinen durch Oxydation mit Permanganatlösung zur Nopinsäure, Smp. 125 bis 127°; ferner konnte p-Cymol von den Konstanten $d_{15°}$ 0,8601, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,48565 isoliert werden. Das Cymol lieferte bei der Oxydation mit Permanganat p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155 bis 156°. Dipenten, das nur in sehr geringer Menge in dem Öl vorkommt, ließ sich durch das Tetrabromid vom

---

[1]) Compt. rend. **116** (1893), 1460.

[2]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 654.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 127.

[4]) Vgl. auch *ibidem* April **1892**, 11.

Smp. 123 bis 124° nachweisen. Auch für das Vorkommen von Terpinolen und Phellandren wurden Anzeichen erhalten, doch genügten sie nicht, um daraus mit voller Sicherheit auf die Anwesenheit dieser Terpene zu schließen. Ein erheblicher Teil der Kohlenwasserstofffraktionen bestand aus Terpinen, und zwar wurde sowohl das α-Terpinen als auch das γ-Terpinen aufgefunden. Mit salpetriger Säure entstand in den von 179 bis 180° siedenden Fraktionen das bei 154 bis 155° schmelzende Terpinennitrosit. Mit gasförmiger Salzsäure wurde aus derselben Fraktion in reichlicher Ausbeute Terpinendihydrochlorid, Smp. 51 bis 52°, erhalten. Das Dihydrobromid schmolz bei 58,5 bis 59,5°. Das Hydrochlorid, nach Wallach[1]) mit Alkali behandelt, ging glatt in Terpinenol über. Bei der Oxydation der Terpinenfraktionen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstand der bei 235 bis 236° schmelzende Erythrit, welcher sich nach den Untersuchungen von Wallach[2]) vom γ-Terpinen ableitet, und ferner die inaktive α,α'-Dioxy-α,α'-methylisopropyladipinsäure, Smp. 189°. Diese Säure ist ein Derivat des α-Terpinens. Es ergab sich somit, daß beide Terpinenformen in der Natur vorkommen.

In den oberhalb Linalool siedenden Teilen des Corianderöls fanden sich höhere Aldehyde der Fettreihe, hauptsächlich Decylaldehyd, sowie Geraniol, Borneol und Essigester dieser Alkohole. Der Decylaldehyd wurde durch Überführung in Decylsäure und sein Semicarbazon, Smp. 102°, näher bestimmt. Außer Decylaldehyd scheinen noch andre, leicht veränderliche Aldehyde vorhanden zu sein. Das Geraniol, mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung rein dargestellt, zeigte die diesem Alkohol zukommenden Konstanten: Sdp. 231 bis 232°, d_{15° 0,881, $\alpha_D \pm 0$ und gab das bei 80 bis 81° schmelzende Diphenylurethan. Das abgeschiedene Borneol war schwach linksdrehend, kristallisierte aus Petroläther in hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 204° und lieferte bei der Oxydation Campher, dessen Oxim bei 118° schmolz. In der Verseifungslauge, die zur Zerlegung der Esterfraktionen gedient hatte, war Essigsäure und etwas Decylsäure nachzuweisen.

---

[1]) Liebigs Annalen **350** (1906), 155.

[2]) *Ibidem* **362** (1908), 296.

Mithin sind als Bestandteile des Corianderöls jetzt folgende Körper bekannt:

d-α-Pinen, i-α-Pinen, β-Pinen, Phellandren(?), p-Cymol, Dipenten, α-Terpinen, γ-Terpinen, Terpinolen(?), n-Decylaldehyd, d-Linalool, Geraniol, l-Borneol und Essigester dieser Alkohole.

Prüfung. Corianderöl wird häufig mit Pomeranzenöl oder Terpentinöl verfälscht. Das spez. Gewicht sowie das Drehungsvermögen lassen diese Zusätze leicht erkennen. Sehr gute Dienste leistet auch zur Entdeckung von Fälschungen die Löslichkeitsprobe in 70%igem Alkohol; Öle, die sich in 3 Vol. dieses Lösungsmittels nicht klar auflösen, sind zurückzuweisen.

Zum Studium der Veränderungen, die das ätherische Öl während des Reifungsprozesses in der Pflanze durchmacht, destillierten Schimmel & Co.[1]) den Coriander in verschiedenen Vegetationsstadien. Zuerst wurde frisches, blühendes Corianderkraut mit Wurzeln direkt nach dem Einsammeln der Destillation unterworfen (1.). Die Pflanze besaß in diesem Zustand einen höchst widerwärtigen, betäubenden Wanzengeruch. Später, als das Kraut halbreif war und bereits Samen angesetzt hatte, wurde die zweite Destillation unternommen (2.). Der Wanzengeruch trat schon etwas zurück, und der eigentliche Coriandergeruch machte sich mehr bemerkbar. Da das Kraut, wenn die Früchte reif sind, kaum noch riecht, so wurden zur dritten Destillation nur die reifen Früchte sofort nach der Ernte verwendet (3.).

1. Öl aus der frischen, blühenden, ganzen Pflanze.

Ausbeute 0,12%. $d_{15°}$ 0,853. Nicht löslich in 70%igem Alkohol. Geruch höchst unangenehm wanzenartig. Nach 2½ Monaten hatte sich das spezifische Gewicht auf 0,856 erhöht. Der Drehungswinkel (der zuerst nicht bestimmt worden war) betrug $+1°2'$. Der Wanzengeruch war jetzt fast vollständig verschwunden; sein Träger scheint sich demnach polymerisiert oder sonst in irgend einer Weise umgelagert oder verändert zu haben.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 12.

2. Öl aus frischem, halbreifem Corianderkraut mit Früchten.

Ausbeute 0,17 %. $d_{15°}$ 0,866; $\alpha_D + 7° 10'$. Löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Geruch corianderartig mit dem an Wanzen erinnernden Nebengeruch. Nach einem Monat war das spez. Gewicht auf 0,869 gestiegen.

3. Öl aus reifen Corianderfrüchten, direkt nach der Ernte destilliert.

Ausbeute 0,83 %. $d_{15°}$ 0,876; $\alpha_D + 10° 48'$. Löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Reiner Coriandergeruch.

690. Öl von Conium maculatum.

KRAUTÖL.

Aus dem Kraut (ohne Blüten) des gefleckten Wasserschierlings, *Conium maculatum* L. (Familie der *Umbelliferae*), erhielt H. Haensel[1]) in einer Ausbeute von 0,0765 bis 0,0783 % ein schwarzbraunes Öl, das bei niederer Temperatur ein Stearopten abschied. $d_{15°}$ 0,9502; S. Z. etwa 60; V. Z. etwa 70. Bei der Rektifikation mit Wasserdampf gingen nur 25 % über. $d_{20°}$ 0,9310; $\alpha_{D20°} - 12,4°$; V. Z. 36. Im Rückstand, der eine schwarzbraune Kruste bildete, wurde Palmitinsäure gefunden und durch ihren Schmelzpunkt und das Silbersalz gekennzeichnet.

ÖL DER FRÜCHTE.

Aus den Früchten sind 0,0179 % schwarzbraunes Öl gewonnen worden[1]). $d_{15°}$ 0,8949; V. Z. 34. Bei der Rektifikation gingen 51 % über. $d_{15°}$ 0,8313; $\alpha_D - 2,16°$.

691. Öl von Bupleurum fruticosum.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl der in Sardinien massenhaft wild wachsenden Umbellifere *Bupleurum fruticosum* L. ist

[1]) Apotheker Ztg. 19 (1904), 557, 558.

von L. Francesconi und G. Sanna[1]) dargestellt worden. Zur Destillation wurden Pflanzen in verschiedenen Vegetationsstadien und von verschiedenen Standorten benutzt. Der Ölgehalt wird während der Entwicklung der Pflanze größer; die Blüten enthalten mehr Öl als die Blätter. Pflanzen von hochgelegenen Fundorten sind ölreicher als die aus der Ebene. Dichte, optische Drehung und Brechungsexponent nehmen während des Wachstums der Pflanze zu, sie erreichen ein Maximum während der Blüteperiode und nehmen dann wieder ab. Der Estergehalt der Blätter wird während der Blütezeit geringer und ist bei den im Gebirge wachsenden Pflanzen am größten. Blätteröle enthalten mehr Ester als Blütenöle, Pflanzen, die in einer feuchten Atmosphäre gewachsen sind, sind esterarm. Esterreiche Öle haben ein höheres spezifisches Gewicht und eine niedrigere Drehung als esterarme Öle. Die Blütenöle enthalten mehr freie Alkohole als die Blätteröle. Während der Blütezeit vermehrt sich der Gehalt an freien Alkoholen auf Kosten der gebundenen.

Vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus betrachtet, sind auch die Untersuchungen Francesconis und Sernagiottos[2]) über die Lokalisierung und Verteilung des ätherischen Öls in der *Bupleurum*-Pflanze von Interesse. Je jünger die Blätter sind, um so mehr ätherisches Öl enthalten sie. Außer durch Extraktion läßt sich das Öl auf mikroskopischem Wege mit Hilfe von Osmiumsäure, mit Sudan III (Aminoazobenzolazo-β-naphthol) oder mit Mesnards Reagens nachweisen.

Die Zweige der in Laconi (Provinz Cagliari) destillierten, auf dem Transport etwas eingetrockneten Pflanzen enthielten 1 %, die Blätter während der Blütezeit 1 bis 3 % und die Blüten selbst 3,75 % Öl. Für die ganze Pflanze wird eine Ausbeute von 0,5 bis 4,4 % angegeben.

Eigenschaften. Die aus den einzelnen Pflanzenteilen destillierten Öle zeigen verschiedene Eigenschaften. Auch sind das Vegetationsstadium und der Standort der Pflanzen von Einfluß auf die Beschaffenheit des Öls, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **41** (1911), I. 395; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 690.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 111; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 1540.

Herkunft des Öls:	$d_{15°}$	$[\alpha]_D$	$n_{D23°}$	V. Z.	V. Z. nach Actlg.
a) Botanischer Garten von Cagliari (5 bis 10 m Höhe).					
Blätter vor der Blüte	0,8317	+47,24° (19°)	1,4817	—	—
Blätter bei beginnender Blüte .	0,8359	+45,5° (24°)	1,4841	—	—
„ „ intensiver Blüte . .	0,8347	+43,26° (23°)	1,4783	5	—
Zweige	—	—	1,4945	—	—
b) Monteponi (100 m Höhe), Beginn der Blüte.					
Blätter, frisch	0,8576	+20,48° (24°)	1,4859	14	—
„ trocken	0,8594	+19,72° (24°)	1,4856	13,8	23,7
„ beschädigt	0,8626	+19,98° (23°)	1,4862	14	—
c) Buggeru (60 m Höhe), vorgerückte Blütezeit.					
Blätter	0,8692	+41,45° (23°)	—	7	24,8
Zweige	0,8484	+27,06°	—	9	24,3
Blüten	0,8545	+43,42° (25°)	—	8	28,5
d) Laconi (500 bis 600 m Höhe), beendete Blüte.					
Blätter	0,8484	+28,76° (28°)	—	9,65	—
Zweige	0,8441	+24,49° (28°)	—	8	—
Blüten	0,8517	+25,26° (28°)	—	8	—
Blüten[1])	0,8593 (13°)	+32,09°	1,4806 (16°)	8,81	22,9

Zusammensetzung. Das Öl enthält außer einem Alkohol und einem Äther eine große Menge eines dem Limonen ähnlichen Terpens[2]) von den Eigenschaften: Sdp. 167 bis 169°, $d_{14°}$ 0,8416, $[\alpha]_{D17°}$ +35,7°, n 1,4862. Es polymerisiert sich bei 200° zu einer amorphen, weißen Masse vom Smp. 90 bis 100°; $[\alpha]_D$ — 66,14°.

Werden 5 ccm Öl in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 7 ccm Amylnitrit oder 11 ccm Äthylnitrit vermischt und mit 8,5 bis 9 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigten 96 %igen Alkohols versetzt, so erhält man ein Nitrosochlorid[3]), das wahrscheinlich

[1]) L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22** (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1114.

[2]) L. Francesconi u. G. Sanna, Gazz. chim. ital. **41** (1911), I. 796; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 1450.

[3]) L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 190; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 1805.

ein Gemisch darstellt; es schmilzt bei 80 bis 97°, meist bei 92 bis 94° ($[\alpha]_D$ —196,2 bis —210,6°) und läßt sich durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol in einen weniger löslichen Anteil vom Smp. 100 bis 101° ($[\alpha]_D$ —285°) und einen leichter löslichen vom Smp. 101 bis 102° ($[\alpha]_D$ —175°) zerlegen. Durch Abspaltung von Nitrosylchlorid aus dem Nitrosochlorid wurde d-β-Phellandren ($[\alpha]_D$ + 19,65 bis + 53,32°) erhalten[1]). Ob das Öl auch α-Phellandren enthält, ist sehr zweifelhaft. Durch längeres Kochen des Nitrosochlorids mit einem Gemisch von 3 Teilen Wasser und 10 Teilen Essigsäure entstand Dihydrocuminaldehyd[2]) (Sdp. 136 bis 140° bei 15 mm; $d_{18°}$ 0,9825; n 1,528; Semicarbazon, Smp. 197 bis 198°). Bei der Oxydation des Dihydrocuminaldehyds mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung bildete sich Cuminsäure (Smp. 116 bis 117°).

Bei der Behandlung des Öls mit Phthalsäureanhydrid erhielten Francesconi und Sernagiotto[3]) ein saures Phthalat, aus dem sie einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ gewannen, den sie Bupleurol nannten. Außerdem isolierten sie eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, ein stechend riechendes Öl (d 0,9264; $[\alpha]_D$ + 14,93°; n_D 1,4909) unbekannter Konstitution.

Das Bupleurol ist ein fast farbloses Öl von deutlichem, aber schwachem Rosengeruch: Sdp. 209 bis 210° (762 mm), $d_{17°}$ 0,8490, $[\alpha]_D$ ± 0, n_D 1,4508. Das Dibromid ist ölig, der saure Phthalester liefert ein Silbersalz vom Smp. 135°, das Bupleurolphenylurethan schmilzt bei 45°. Die Oxydation des Bupleurols mit Beckmannscher Mischung führte zu zwei Aldehyden, deren Semicarbazone bei 135 und 97° schmolzen, sowie zu einem gelblichen, öligen Keton vom Sdp. 217°; Semicarbazon, Smp. 189 bis 190°. Ferner wurde ein nicht flüchtiges, rotes Öl vom Sdp. 207°, augenscheinlich der Ester aus dem ursprünglichen Alkohol und der entsprechenden Carbonsäure, erhalten. Auch hatte sich bei der Oxydation die freie Säure gebildet, ein gelbliches Öl: n_D 1,4370. Francesconi und Sernagiotto betrachten das Bupleurol als

---

[1]) Francesconi u. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 325; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 345.

[2]) Francesconi u. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 388; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 345.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22** (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1114.

einen aliphatischen, von Citronellol und Androl verschiedenen Alkohol von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{\parallel \\ CH_2}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH,$$

Bupleurol

den sie als ein Dihydronerol (?) ansehen. Einen direkten Beweis für die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Konstitutionsformel haben sie nicht erbracht, sie gehen lediglich von theoretischen Überlegungen aus[1]). Dem Oxydationsprodukt des Bupleurols, dem Bupleural und dem obenerwähnten Keton würden die Formeln zukommen:

$$\begin{matrix} & CH_2\cdot CH(CH_3)_2 & \\ H_2C & & CHO \\ H_2C & & CH_2 \\ & C:CH_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH\cdot CH(CH_3)_2 & \\ H_2C & & CO \\ H_2C & & CH_2 \\ & C:CH_2 & \end{matrix}$$

Bupleural. Cyclisches Keton.

692. Cuminöl.

Oleum Cumini. — Essence de Cumin. — Oil of Cumin.

Herkunft und Gewinnung. Cuminöl wird aus den Früchten des römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum* L., destilliert. Als Herkunftsländer kommen für den Handel hauptsächlich Marokko, Malta, Syrien und Ostindien in Betracht. Die einzelnen Sorten gaben nach Ermittelungen im Großbetriebe folgende Ausbeuten:

Malteser	Cumin	3,5 bis 4,5 %
Marokkanischer	„	3 %
Ostindischer	„	3 bis 3,5 %
Syrischer	„	2,5 bis 4 %.

Eigenschaften. Cuminöl ist eine anfangs fast farblose, später gelb bis bräunlich werdende Flüssigkeit von dem unangenehm wanzenartigen, aber charakteristischen Geruch des Cumins und gewürzhaftem, etwas bitterlichem Geschmack.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 22 (1913), I. 148; Chem. Zentralbl. 1913, I. 1508.

$d_{15°}$ 0,900 bis 0,930 (bei einem ostindischen Öl und bei zwei Ölen unbekannter Herkunft wurde die Dichte zu 0,893 bis 0,899 gefunden); α_D + 3° 20′ bis + 8°; $n_{D20°}$ 1,494 bis 1,507; löslich in 3 bis 10 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols und zwar sind die spezifisch schwereren Ole die leichter löslichen. Versuche, den Cuminaldehyd quantitativ zu bestimmen, führten weder bei Anwendung von Bisulfit noch von neutralem Sulfit zu zufriedenstellenden Resultaten; mit Bisulfit wurden je nach den Versuchsbedingungen bei demselben Öl zwischen 23 und 30 % Aldehyd gefunden, doch ging aus dem starken Cumingeruch des zurückgebliebenen Öls hervor, daß noch beträchtliche Mengen Cuminaldehyd darin enthalten waren. Bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin, die auf etwa 1 bis 2 % genaue Resultate liefert[1]), wurden zwischen 35 und 42 % erhalten.

Zusammensetzung. Der Bestandteil, dem das Cuminöl seinen Geruch und die vornehmlichsten Eigenschaften verdankt, ist der Cuminaldehyd oder das Cuminol[2]), dessen Eigenschaften und Derivate im I. Band, S. 440, beschrieben sind. Als Begleiter dieses Aldehyds treten in dem Öl Cymol und Terpene auf.

C. Gerhardt und A. Cahours[3]) trennten zur Untersuchung die Kohlenwasserstoffe von den sauerstoffhaltigen Anteilen dadurch, daß sie das Öl mit Ätzkali destillierten, wodurch der Aldehyd in Cuminsäure und Cuminalkohol übergeführt und gleichzeitig zurückgehalten wurde. C. Bertagnini[4]) fand, daß es sich mit Natriumbisulfit vereinigt und erkannte somit die Aldehydnatur des Cuminols. Hierdurch war auch der Weg zur Reindarstellung dieses Körpers gegeben. Nach C. Kraut[5]) destilliert man zu dem Zweck zunächst die niedrig siedenden Teile ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfit durch. Nach 24 stündigem Stehen wird die breiartige Masse abgepreßt und durch Destillation mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 42.

[2]) Um den Charakter als Aldehyd zu kennzeichnen, müßte man den Körper rationeller Cuminal nennen.

[3]) Liebigs Annalen **38** (1841), 70.

[4]) *Ibidem* **85** (1853), 275.

[5]) *Ibidem* **92** (1854), 66.

Das Vorkommen eines Terpens im Cuminöl ist zuerst von C. M. Warren[1]) festgestellt und später von F. Beilstein und A. Kupffer[2]) bestätigt worden. Da L. J. Wolpian[3]) mit seinen Bemühungen, ein kristallisiertes Derivat darzustellen und den Kohlenwasserstoff mit einem der bekannten Terpene zu identifizieren, keinen Erfolg hatte, so glaubte er ein neues, nur flüssige Verbindungen gebendes Terpen gefunden zu haben, dem er den Namen Hydrocuminen gab.

Der zweite Kohlenwasserstoff des Cuminöls ist das Cymol, dessen vollständige Übereinstimmung mit dem Cymol aus Campher sowie aus andern ätherischen Ölen von Beilstein und Kupffer sowie von Wolpian dargetan wurde.

Eine neuere, im Laboratorium von Schimmel & Co.[4]) ausgeführte Untersuchung hat ergeben, daß die Terpenfraktion des Öls aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist.

Durch Fraktionierung eines selbst dargestellten Öls im Vakuum wurden die Kohlenwasserstoffe von den höher siedenden Bestandteilen getrennt, die Fraktionen vom Siedepunkt über 80° (10 mm) mit Bisulfit ausgeschüttelt, und Kohlenwasserstoffe, Aldehyd und die nicht aldehydischen hochsiedenden Anteile getrennt untersucht.

Die durch Vakuumdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden bei gewöhnlichem Druck noch mehrmals fraktioniert. Mit steigendem Siedepunkt sank die Drehung bedeutend, denn während die Fraktion vom Sdp. 168 bis 169° noch $\alpha_D + 14°40'$ zeigte, hatte die vom Sdp. 178° nur $\alpha_D + 0°35'$. Nach mehrfachem Fraktionieren gelang es, aus $2^1/_2$ kg Kohlenwasserstoff 11 g vom Sdp. 158 bis 168° herauszuarbeiten, die nach Pinen rochen. Mit Nitrosylchlorid entstand in sehr geringer Ausbeute ein Nitrosochlorid, dessen Benzylaminverbindung bei 120 bis 123° schmolz. Die Anwesenheit von d-α-Pinen ließ sich durch die Oxydation zur aktiven d-Pinonsäure (Smp. 68 bis 69°) nachweisen. Demnach sind in dem Öl i- und d-α-Pinen, wenn auch nur in minimaler Menge, vorhanden.

[1]) Jahrb. d. Chem. **1865**, 514; Siehe auch R. Fittig, Zeitschr. f. Chemie 1, N. F. (1865), 667; Pharm. Zentralbl. **1866**, 150.

[2]) Liebigs Annalen **170** (1873), 282.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **35** (1896), 97, 113, 129, 145, 161.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 34.

Die höher siedenden Fraktionen enthielten neben p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°) geringe Mengen von Terpenkohlenwasserstoffen. Bei der Oxydation der Cymolfraktion entstand in geringer Menge nopinsaures Natrium. Die freie Nopinsäure (Smp. 125 bis 126°) war linksdrehend. Durch Oxydation mit Permanganat entstand hieraus Nopinon (Semicarbazon, Smp. 187 bis 188°), womit auch die Anwesenheit von β-Pinen bewiesen war.

Die Fraktion vom Sdp. 178° ($\alpha_D + 0° 35'$) addierte ungefähr 10 % Brom; mit Salzsäure entstand ein festes Dihydrochlorid vom Smp. 48°, das beim Mischen mit Dipentendihydrochlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Aus derselben Fraktion wurde auch ein Nitrosochlorid erhalten. Es entstand nur in sehr geringer Ausbeute und schied sich erst auf Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther in fester Form aus. Diese Tatsachen deuten auf Dipenten hin.

Obwohl Phellandren nicht direkt nachzuweisen war, da die Nitritreaktion ausblieb, so ist die Anwesenheit von β-Phellandren nach den Oxydationsergebnissen als wahrscheinlich anzusehen. Aus den mit 1 %iger Permanganatlösung erhaltenen Oxydationslaugen wurde nämlich ein Glykol als dickes, nicht erstarrendes Öl isoliert, aus dem bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper von ausgesprochenem Cumingeruch entstand, dessen Semicarbazon bei 205 bis 208° schmolz. Der daraus regenerierte Aldehyd lieferte bei der Oxydation Cuminsäure (Smp. 113 bis 115°). Demnach mußte sich in diesen Fraktionen ein Kohlenwasserstoff mit einer Methengruppe am Kern befinden, denn nur ein solcher ist imstande, bei der Oxydation ein Glykol zu bilden, das durch Wasserabspaltung in einen Aldehyd und in einen Alkohol der Cuminreihe übergeht. Neben diesem Glykol war noch ein Gemenge öliger Säuren entstanden, aus dem aber nur Isobuttersäure isoliert werden konnte (Sdp. 157 bis 159°; das Calciumsalz war in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem). Von welchem Kohlenwasserstoff sich diese Oxydationsprodukte ableiten, war nicht exakt festzustellen. Man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man sie auf die Anwesenheit von β-Phellandren zurückführt, denn β-Terpinen, das ähnliche Produkte liefern würde, konnte auf anderm Wege nicht nachgewiesen werden.

Die durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigte Bisulfitverbindung wurde durch Kochen mit Sodalösung zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Konstanten des erhaltenen Aldehyds waren: Sdp. 97 bis 99° (7 mm), $d_{15°}$ 0,9731, $\alpha_D + 0° 3'$. Durch Oxydation mit Chromsäure ging der Aldehyd in Cuminsäure vom Smp. 113 bis 114° über. Das Semicarbazon hatte den Smp. 210 bis 211°, das Oxim einen solchen von 55 bis 57°[1]).

Auffallenderweise zeigte die erste Fraktion des Aldehyds eine geringe Rechtsdrehung ($\alpha_D + 1° 13'$). Bei der Oxydation entstand aber immer nur Cuminsäure. Bei der fraktionierten Kristallisation des Semicarbazons gelang es, neben dem in schönen Blättchen vom Smp. 210 bis 211° kristallisierenden Cuminaldehydsemicarbazon ein andres, in feinen Prismen kristallisierendes vom Smp. 200 bis 201° (Perillaaldehyd?) zu erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure ging der diesem Semicarbazon zugrunde liegende Aldehyd auch in Cuminsäure über. Das Oxim des Aldehyds hatte den Smp. 72 bis 76° (unrein). Neben dem Cuminaldehyd kommt also wahrscheinlich in geringen Mengen noch ein hydrierter Cuminaldehyd vor.

Die höher siedenden, mit Bisulfit nicht reagierenden Bestandteile des Öls besaßen auch noch den typischen Geruch nach Cuminol, enthielten also noch Spuren des Aldehyds, die durch mehrmaliges Schütteln mit Semicarbazidlösung entfernt wurden. Aus 12 Kilo Cuminöl wurden im ganzen ungefähr 20 g Ölanteile erhalten, die von 100 bis 115° (7 mm) siedeten, und deren E. Z. nach der Acetylierung 211 betrug. Charakteristische Derivate davon darzustellen, gelang nicht, bei der Oxydation mit Permanganat entstand aber Cuminsäure vom Smp. 112 bis 113°. Da der Cuminaldehyd selbst aus dem Öl sorgfältig entfernt war, so kann nur Cuminalkohol vorliegen. Neben dem Cuminalkohol kommt noch in geringer Menge ein Körper vom Sdp. 90 bis 107° (3 mm) in dem Öl vor.

[1]) Wallach (Liebigs Annalen **340** [1905], 6) gibt den Schmelzpunkt zu 58 bis 59° an, während Westenberger (Berl. Berichte **16** [1893], 2994) ihn bei 52° gefunden hat.

693. Selleriesamenöl.

Oleum Apii graveolentis seminis. — Essence de Semences de Célerie. — Oil of Celery Fruits.

Herkunft und Eigenschaften. Das in allen Teilen der Selleriepflanze, *Apium graveolens* L., enthaltene ätherische Öl ist besonders reichlich in den Früchten vertreten, ziemlich spärlich, aber doch in darstellbarer Menge im grünen Kraut, während die Wurzeln und Knollen nur Spuren davon enthalten.

Aus den Früchten gewinnt man durch Destillation mit Wasser 2,5 bis 3 % eines sehr dünnflüssigen, farblosen, kräftig nach Sellerie riechenden und schmeckenden Öls.

Eigenschaften. d_{15° 0,866 bis 0,894, meistens über 0,872; α_D +60 bis +82°; n_{D20° 1,478 bis 1,486; S. Z. bis 4; E. Z. 16 bis 45; E. Z. nach Actlg.[1] (2 Bestimmungen) 43 bis 52; löslich in 6 bis 8 Vol. 90 %igem Alkohol, meist mit Trübung; von 95 %igem Alkohol sind 1 bis 1,5 Vol. erforderlich, bisweilen zeigt auch hier die verdünnte Lösung Opalescenz.

Zusammensetzung. Sellerieöl besteht zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen. Bei einer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) wurde eine konstant von 176 bis 177° siedende Fraktion, deren Drehung α_D + 107° betrug, erhalten. Durch Einwirkung von Brom entstand ein festes Bromid vom Smp. 105°. Demnach ist d-Limonen ein Bestandteil des Selleriesamenöls. Andre Terpene sind, wie es scheint, nicht zugegen, jedenfalls aber ist Pinen ausgeschlossen, da bei der Destillation unter 170° nichts überging. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als man nunmehr eine etwaige Verfälschung mit Terpentinöl sicher nachweisen kann.

Die Menge der den Selleriegeruch bedingenden, sauerstoffhaltigen Anteile tritt gegen die der Terpene sehr zurück. Manchmal findet bei der Destillation eine Trennung statt, indem sich die schweren Bestandteile in der Vorlage zu Boden setzen, häufig wird aber überhaupt kein schweres Öl erhalten. Dieses geht

---

[1]) Nach J. Swenholt (Midland Drugg. and Pharm. Review 44 [1910], 220) ist die Acetylierungszahl des verseiften Öls bedeutend niedriger, als die des ursprünglichen Öls, was auf die Gegenwart von Sedanolid zurückgeführt wird.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 35; April 1910, 95.

mit Wasserdämpfen nur schwer über und hinterbleibt deshalb bei der Rektifikation des Sellerieöls teilweise als Blasenrückstand.

Ein derartiger Rückstand sowie das sogenannte schwere Öl wurden von G. Ciamician und P. Silber[1]) zu ihren Untersuchungen, durch die folgende Körper aufgefunden wurden, benutzt:

1. Palmitinsäure; 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajacols; 3. ein zweites Phenol, weiße bei 66 bis 67° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_3$; 4. ein Sesquiterpen (siehe weiter unten); 5. Sedanolid, ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$, Sdp. 185° (17 mm). Die entsprechende Oxysäure, die Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$, schmilzt bei 88 bis 89° und geht leicht in Sedanolid über. Die Oxydationsergebnisse zeigten, daß der Sedanolsäure die Formel einer o-Oxyamyl-Δ^5-tetrahydrobenzoesäure zukommt; 6. Sedanonsäureanhydrid, $C_{12}H_{16}O_2$. Die Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, ist eine ungesättigte Ketosäure (Smp. 113°) und zwar o-Valeryl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure. Als die charakteristisch riechenden Bestandteile des Sellerieöls sind das Sedanolid sowie das Anhydrid der Sedanonsäure anzusehen. Ihre wahrscheinliche Konstitution wird durch folgende Formelbilder ausgedrückt:

$$C_6H_8\left\langle\begin{array}{c}CH\cdot C_4H_9\\ \\ CO\end{array}\right\rangle O \qquad\qquad C_6H_8\left\langle\begin{array}{c}C:C_4H_8\\ \\ CO\end{array}\right\rangle O$$

Sedanolid. Sedanonsäureanhydrid.

Das oben erwähnte Sesquiterpen ist, wie durch eine Untersuchung von Schimmel & Co.[2]) dargetan wurde, mit keinem der bekannten identisch. Das „Selinen", wie der Kohlenwasserstoff genannt (von τὸ σέλινον, der Sellerie) worden ist, kann leicht durch ein Chlorhydrat gekennzeichnet werden. Zur Entfernung der anwesenden Phenole wurden die Fraktionen mit 5%iger Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt und der abgehobene Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Er ging

[1]) Berl. Berichte **30** (1897), 492, 501, 1419, 1424, 1427.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 96.

von 265 bis 273° über. Die Konstanten des auf diese Weise erhaltenen Produkts waren:

I. Fraktion. Sdp. 120 bis 121° (6 mm), $d_{17,5°}$ 0,9197, $\alpha_D + 35°11'$, $n_{D21°}$ 1,49863.

II. Fraktion. Sdp. 121 bis 122° (6 mm), $d_{18°}$ 0,9170, $\alpha_D + 38°12'$, $n_{D21°}$ 1,4956.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs entstand in guter Ausbeute ein festes Chlorid, das sich nach Verdunsten des Äthers aus dem rötlichblau gefärbten Rückstand in Nadeln ausschied. Geringer Zusatz von Alkohol und Abkühlen in einem Kältegemisch beförderte die Kristallisation des Chlorids wesentlich. Das einmal umkristallisierte Produkt schmolz bei 68 bis 70°. Bei einem durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigten Chlorid wurde der Smp. 72 bis 74° festgestellt.

Das Chlorid, dessen Analyse auf $C_{15}H_{24}2HCl$ stimmte, ist optisch aktiv und zwar im selben Sinne wie der Kohlenwasserstoff. Das einmal umkristallisierte Produkt vom Smp. 68 bis 70° zeigte in einer 10,79 %igen, ätherischen Lösung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D + 7°32'$. An dem mehrfach gereinigten Körper wurde in einer 4,07 %igen Chloroformlösung als Höchstdrehung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D + 18°$ beobachtet.

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Natriumäthylat wurde aus dem Chlorid ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp. 268 bis 272° (Hauptmenge bei 268°), $d_{15°}$ 0,9232, $d_{20°}$ 0,9196, $\alpha_D + 49°30'$, $n_{D20°}$ 1,50483, Mol.-Refr. gefunden 65,82, berechnet für $C_{15}H_{24}/\overline{_2}$ 66,15. Der Kohlenwasserstoff geht durch Einwirkung von Salzsäure in ätherischer Lösung wieder in das Dihydrochlorid vom Smp. 72 bis 74° über.

Durch weitere Untersuchungen haben F. W. Semmler und F. Risse[1]) festgestellt, daß das natürlich vorkommende Selinen ein Gemenge ist, das hauptsächlich aus semicyclischem Pseudo-(β)selinen besteht und nur wenig Ortho-(α)selinen enthält.

Dieselben Autoren haben gefunden, daß es bei der Darstellung des Selinendihydrochlorids vorteilhaft ist, in die ätherische Lösung des Sesquiterpens ein Gemisch von einem Teil Salzsäure-

[1]) Berl. Berichte **45** (1912), 3301, 3725; **46** (1913), 599.

gas und drei Teilen Luft einzuleiten, da man auf diese Weise bessere Ausbeuten erhält als beim Einleiten von reinem Salzsäuregas. Das Selinen regenerierten sie aus dem Dihydrochlorid nicht mit Natriumäthylat, sondern mit Hilfe von gesättigter methylalkoholischer Kalilauge. Mit dieser Lauge ließen sie das Hydrochlorid zuerst einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, steigerten sodann die Temperatur allmählich und erhitzten das Gemisch schließlich im Wasserbad. Auf diese Weise erhielten sie ein Sesquiterpen von den Eigenschaften: Sdp. 128 bis 132° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9190, $\alpha_D + 61° 36'$, n_D 1,50920. Mit den Konstanten des von Schimmel & Co. wiedergewonnenen Sesquiterpens stimmen diese gut überein, nur ist die Drehung höher.

Auf Grund eingehender Versuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, stellen Semmler und Risse für das semicyclische Pseudo-β-selinen die beistehende Formel auf.

H_3C CH_2
C
CH_2 CH
H_2C CH CH_2
HC CH CH_2
H_3C CH_2 C
CH_2

Was die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen anbetrifft, so haben Schimmel & Co. gefunden, daß das Sellerieöl zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen besteht, und zwar aus 60 % d-Limonen und etwa 10 % d-Selinen. Nicht näher untersuchte Alkohole sind in dem Öl zu etwa 2,5 bis 3 % enthalten. Aus den hochsiedenden Bestandteilen konnten in reiner Form 2,5 bis 3 % Sedanolid und 0,5 % Sedanonsäureanhydrid isoliert werden. 10 % des Öls blieben bei der fraktionierten Destillation im Rückstand.

Das Destillationswasser enthält nach J. Swenholt[1]) Säuren, deren Analysenzahlen auf Sedanol- und Sedanonsäure hindeuten.

694. Selleriekrautöl.

Oleum Apii graveolentis foliorum. — Essence de Feuilles de Céleri. — Oil of Celery Leaves.

Das aus dem frischen Kraut dargestellte Öl[2]) (Ausbeute etwa 0,1 %) besitzt den kräftigen Geruch der frischen Sellerie-

[1]) Midland Drugg. and Pharm. Review 44 (1910), 220.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

blätter im vollsten Maße. Es ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe, $d_{15°}$ 0,848 bis 0,880; ein hohes spezifisches Gewicht hat das Öl dann, wenn das verarbeitete Kraut bereits Samenansatz zeigt; α_D + 41 bis + 60°; $n_{D20°}$ 1,478 bis 1,481; S. Z. bis 3; E. Z. 28 bis 52; E. Z. nach Actlg. 33 bis 58. Die Löslichkeit ist verschieden, manche Öle lösen sich schon in 3 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, andre erst in 7 bis 10 Vol., bisweilen ist auch leichte Trübung zu beobachten. In 95 %igem Alkohol sind die Öle leicht löslich (0,5 Vol. und mehr).

Ein in Südfrankreich aus Kraut und Samen von wildem Sellerie („Ache des marais") gewonnenes Öl war blaßgelb und von kräftigem Selleriegeruch. Seine Konstanten waren:[1] $d_{15°}$ 0,8713, α_D + 58° 30′, $n_{D20°}$ 1,47715, S. Z. 1,8, E. Z. 41,5; selbst mit 95 %igem Alkohol waren klare Lösungen nicht zu erhalten, was seinen Grund darin hatte, daß das Öl stark verharzt war. Durch eine Rektifikation mit Wasserdampf, wobei 7,7 % Rückstand hinterblieben, hatten sich die Eigenschaften wesentlich verändert: $d_{15°}$ 0,8541, α_D + 70° 55′, $n_{D20°}$ 1,47489, löslich in 6 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

Ein aus der ganzen wilden Selleriepflanze in Algerien destilliertes Öl[2]) wies folgende Daten auf: $d_{15°}$ 0,8467, α_D + 69° 18′, S. Z. 0, V. Z. 16,7, E. Z. nach Actlg. 20,9, trübe löslich in 15 Vol. 85 %igen, mit schwacher Opalescenz löslich in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols, klar löslich in jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol.

695. Sellerieknollenöl.

H. Haensel[3]) hat sowohl geschälte Sellerieknollen als auch die dabei erhaltenen Schalen mit den daran befindlichen Wurzeln gesondert destilliert. Das Öl der Knollen zeigte für α_D + 36,5°, das der Schalen und Wurzeln + 20°; die Gesamtausbeute, auf die gut gewaschenen und gereinigten Sellerieknollen berechnet, betrug nicht mehr als 0,009 %.

Ein von Schimmel & Co. aus Kraut und Knollen gewonnenes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8816, α_D + 23° 40′, $n_{D20°}$ 1,48393, S. Z. 0,8, E. Z. 47,7, löslich in 3,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 105.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 30.

[3]) Apotheker Ztg. **16** (1901), 60.

696. Petersiliensamenöl.

Oleum Petroselini. — Essence de Persil. — Oil of Parsley.

Herkunft. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Petersilie, *Petroselinum sativum* Hoffm. (*Apium Petroselinum* L., *Carum Petroselinum* Benth. et Hook.) ist ursprünglich in den Mittelmeerländern und Zentralasien einheimisch, wird aber als Küchengewürz in nahezu allen gemäßigten Klimaten gebaut.

Gewinnung. Das in allen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl findet sich besonders reichlich in den Früchten. Diese geben bei der Destillation 2 bis 7 % Öl, das im Handel einfach als Petersilienöl oder Petersiliensamenöl bezeichnet wird.

Eigenschaften. Eine farblose, gelbliche oder gelbgrüne, dickliche Flüssigkeit, deren Geruch von dem des Petersilienkrautes trotz seiner Ähnlichkeit deutlich verschieden ist. d_{15° 1,043 bis 1,101; α_D — 4° 30′ bis — 9° 24′; n_{D20° 1,512 bis 1,523; S. Z. bis 6; E. Z. 1 bis 8; E. Z. nach Actlg. 4 bis 20; löslich in 4 bis 8 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, ausnahmsweise mit Trübung.

Das Öl aus deutschen Früchten ist häufig, aber nicht immer so reich an Apiol, daß es bei gewöhnlicher Temperatur halbfest ist. Französische Früchte hingegen geben ein wesentlich apiolärmeres Öl. Kleiner, schlecht ausgebildeter Samen gibt im allgemeinen ein Öl mit niedrigerem spez. Gewicht und stärkerer Drehung.

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Öls der Petersilienfrüchte ist das Apiol anzusehen, ein Phenoläther, mit dessen Untersuchung sich in neurer Zeit besonders E. v. Gerichten[1]), J. Ginsberg[2]), sowie G. Ciamician und P. Silber[3]) beschäftigten. Von den beiden letztgenannten Forschern und von H. Thoms[4]) wurde die Konstitution dieses Körpers vollständig aufgeklärt. Eigenschaften und Konstitutionsformel des Apiols finden sich in Bd. I, S. 509.

Die von 160 bis 164° siedende Terpenfraktion des Petersilienöls[5]) hat nach v. Gerichten das spez. Gewicht 0,865

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 258, 1477.

[2]) *Ibidem* **21** (1888), 1192, 2514; **23** (1890), 323.

[3]) *Ibidem* **21** (1888), 913, 1621; **22** (1889), 2481; **23** (1890), 2283.

[4]) *Ibidem* **36** (1903), 1714.

[5]) F. Grünling (Dissertation, Straßburg 1879) fand den Siedepunkt des Terpens bei 158°.

bei 12° und dreht im 100 mm Rohr —30,8°. Beim Einleiten von Salzsäure wurde direkt kein festes Chlorhydrat erhalten; erst beim Verdünnen mit Alkohol und Ausgießen auf eine breite Fläche wurde ein solches vom Smp. 115 bis 116° in geringer Menge gewonnen. Daß der dem Chlorhydrat zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wirklich α-Pinen ist, wurde von H. Thoms[1]) bewiesen, der aus der niedrigsten (Sdp. 156 bis 160°) Fraktion eines französischen Petersiliensamenöls ein Nitrosochlorid vom Smp. 105° herstellte.

Zwei weitere Phenoläther sind bisher nur im französischen Petersilienöl nachgewiesen worden, womit aber nicht gesagt ist, daß sie nicht auch im deutschen Öl vorkommen.

Bei der weiteren Untersuchung des bei der Auffindung des Pinens bereits erwähnten französischen Öls fand Thoms[2]) Spuren von Palmitinsäure (Smp. 62°) und von nicht näher gekennzeichneten Phenolen, Aldehyden oder Ketonen. Ein sehr großer Teil des Öls bestand aus Myristicin (s. Bd. I, S. 508), das sich als vollständig identisch mit dem im Muscatnußöl enthaltenen erwies. Dargestellt wurden das Dibrommyristicindibromid (Smp. 130°) und das Isomyristicin (Smp. 44 bis 45°). Schon früher hatten C. Bignami und G. Testoni[3]) bei der Oxydation derselben Fraktion des Petersilienöls Myristicinsäure erhalten und hatten aus diesem Befund auf die Anwesenheit eines Körpers von der nunmehr dem Myristicin zugesprochenen Formel geschlossen.

Später hat Thoms[4]) noch einen andern Phenoläther isolieren können, dessen Oxydationsprodukt, die Tetramethoxybenzolcarbonsäure-1, ebenfalls schon von Bignami und Testoni aus dem Öl gewonnen worden war. Als er eine geeignete Fraktion mit fester Kohlensäure abkühlte, schied sich das bisher in ätherischen Ölen noch nicht beobachtete 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol (s. Bd. I, S. 511) aus.

Das fette Öl des Petersiliensamens enthält nach H. Matthes und W. Heintz[5]) kleine Mengen eines Petrosilan genannten

[1]) Berl. Berichte **36** (1903), 3453.

[2]) *Ibidem* 3452.

[3]) Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240; Chem. Zentralbl. **1900**, I. 975.

[4]) Berl. Berichte **41** (1908), 2753.

[5]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 325.

Kohlenwasserstoffs vom Smp. 69°. Da derartige Paraffine mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so ist die Anwesenheit des Petrosilans im ätherischen Petersilienöl wahrscheinlich.

Um die Ursachen für den Unterschied im Apiolgehalt des deutschen und des französischen Petersilienöls aufzuklären, hat es Thoms[1]) unternommen, durch Anbauversuche festzustellen, ob in dieser Hinsicht äußere Verhältnisse, wie Kulturbedingungen, Klima usw., von Einfluß sind. Die Resultate dieser Versuche sind nach verschiedenen Richtungen von Interesse. Von der Saat französischer Herkunft wurde ein Teil direkt auf Öl verarbeitet (Öl I), ein andrer wurde im Frühjahr 1904 in Dahlem angepflanzt. Die hiervon im Herbst 1905 geernteten Früchte wurden dann im Februar 1906 auf ätherisches Öl verarbeitet (Öl II). Wie die folgende Tabelle zeigt, sind die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Öle nur gering, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich erhebliche Beeinflussungen erst nach wiederholten Kulturperioden zeigen können.

	Öl I	Öl II
$d_{15°}$	1,03	1,07
Terpengehalt	ca. 5 %	ca. 5 %
Säuregemisch (hauptsächlich Palmitinsäure)	0,1746 %	0,876 %
Phenole	0,184 %	2,51 %
Hauptfraktionen bei 15 mm Druck		
a) 160 bis 165°	28 %	25 %
b) 165 bis 170°	47 %	35 %

697. Petersilienwurzelöl.

Die Wurzel der Petersilie enthält nur sehr wenig Öl. Nach Schimmel & Co.[2]) betrug die Ausbeute bei einer Destillation aus trockner Wurzel 0,08 %, aus frischer 0,05 %.

$d_{15°}$ 1,049 bis 1,1012; $\alpha_D + 1° 24'$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheidet das Öl Kristalle (wahrscheinlich Apiol) aus.

---

[1]) Berl. Berichte **41** (1908), 2753.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 55.

698. Petersilienkrautöl.

Die bei der Destillation von frischem Petersilienkraut erhaltene Ausbeute beträgt 0,016 bis 0,3 %.

Eigenschaften. Petersilienkrautöl[1]) ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe. Es besitzt den vollen Geruch der frischen Petersilie, der bei dem Öl aus den Früchten nur in geringem Maße hervortritt. Je nach den Kulturvarietäten und der verschiedenen Beschaffenheit des Krautes (blühend, nicht blühend oder mit Fruchtansatz, erster, zweiter oder dritter Schnitt) sind die Eigenschaften der Öle verschieden. $d_{15°}$ 0,9023 bis 1,0157; α_D + 1°16′ bis + 4°10′; $n_{D20°}$ 1,509 bis 1,525; S. Z. bis 1,0; E. Z. 5 bis 14; E. Z. nach Actlg. 19 bis 68. Löslich in nahezu jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol. In 90 %igem Alkohol sind die Öle nicht immer klar löslich, manche geben aber schon mit 2 bis 4 Vol. eine opalisierende bis trübe Lösung. Zwei Öle aus Kraut mit Blüten und Samenansatz hatten die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9578 und 0,9252, α_D — 2°47′ und — 0°46′.

699. Wasserschierlingöl.

Sowohl die Früchte wie die Wurzeln des als sehr giftig bekannten Wasserschierlings, *Cicuta virosa* L., enthalten ätherisches Öl.

ÖL DER FRÜCHTE.

J. Trapp[2]) erhielt durch Destillation der im Herbst gesammelten und getrockneten Früchte 1,2 % eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls, das leichter als Wasser war und den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls hatte.

Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung gab es eine feste Verbindung von der Zusammensetzung des cuminaldehydschwefligsauren Natrons. Der von der Bisulfitlösung nicht angegriffene, bei 176° siedende Teil des Öls bestand aus Cymol; beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde Cymolsulfosäure erhalten.

Das Öl der Früchte des Wasserschierlings enthält also dieselben Bestandteile wie das römische Kümmelöl von *Cuminum Cyminum* L., Cuminaldehyd und Cymol.

---

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 59.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **74** (1858), 428. — Arch. der Pharm. **231** (1893), 212.

ÖL DER WURZELN.

Die Wurzeln geben bei der Destillation 0,12[1]) bis 0,36[2]) % eines nach Wasserfenchel und Sellerie riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,870 bei 18°. Es ist von dem Öl der Früchte ganz verschieden, da es weder Cymol noch Cuminaldehyd enthält. Durch fraktionierte Destillation wurde daraus ein bei 166° siedendes, rechtsdrehendes Terpen „Cicuten" isoliert. Beim Einleiten von Salzsäure in das Cicuten entstand ein Chlorhydrat, das erst beim Einstellen in ein Kältegemisch zu einer festen Masse erstarrte. Das Cicuten ist wahrscheinlich kein einheitlicher Kohlenwasserstoff, sondern dürfte wohl aus einem Gemenge mehrerer Terpene (Pinen und Phellandren?) bestehen.

Das Öl aus der Wurzel des Wasserschierlings wurde früher für giftig gehalten. Daß dies nicht der Fall ist, bewies E. Simon[3]) durch Versuche, die er mit Tieren anstellte.

700. Öl von Cicuta maculata.

Die Früchte der in Nordamerika sehr verbreiteten Giftpflanze *Cicuta maculata* L. geben bei der Destillation[4]) 3,8 bis 4,8 % eines nach *Chenopodium anthelminticum* riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,840 bis 0,855. Die Hauptmenge siedet zwischen 176 und 183° und besteht, wie aus der Elementaranalyse der beiden Fraktionen 176 bis 178,5° und 178 bis 183° hervorgeht, aus Terpenen.

701. Kümmelöl.

Oleum Carvi. — Essence de Carvi. — Oil of Caraway.

Herkunft und Gewinnung. Die in Nord- und Mitteleuropa und in einzelnen südeuropäischen Ländern, sowie in verschiedenen Teilen Asiens wildwachsende Kümmelpflanze, *Carum Carvi* L., wird wegen ihrer aromatischen Früchte mehrfach, besonders in Holland im großen angebaut. Die Kümmelfrüchte, der Kümmel des Handels, werden entweder als solche als Gewürz oder zur

---

[1]) E. Simon, Liebigs Annalen **31** (1839), 258.

[2]) A. H. van Ankum, Journ. f. prakt. Chem. **105** (1868), 151.

[3]) Liebigs Annalen **31** (1839), 258. Siehe auch L. H. Pammel, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 103.

[4]) R. Glenk, Americ. Journ. Pharm. **63** (1891), 330. — F. P. Stroup, *ibidem* **68** (1896), 236.

Herstellung von Kümmelbranntwein und -likör verwendet oder auf ätherisches Öl verarbeitet.

Um das im Kümmel enthaltene Öl vollständig zu gewinnen, muß man die Früchte, so wie alle andern Sämereien, vor der Destillation durch Quetschen zwischen rotierenden Walzen zerkleinern. Die zerquetschten Früchte sind sofort zu destillieren, da sie durch Liegen an der Luft einen großen Verlust an Öl erleiden. Beim Beginn der Destillation tritt eine ziemlich bedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung auf, über deren Ursache man noch nicht im klaren ist. Diese Erscheinung, die sich auch bei einigen andern Umbelliferenfrüchten einstellt, ist übrigens schon im Jahre 1823 von Planche[1]) beobachtet und erwähnt worden.

Die modernen Destillationsapparate (Fig. 50, Bd I, auf S. 253) fassen etwa 2500 kg Kümmel, der sein Öl in 6 bis 8 Stunden vollständig hergibt. Früher war es ziemlich allgemein gebräuchlich — und es geschieht auch heute noch zuweilen — den Kümmel im unzerkleinerten Zustande zu destillieren. Die ausdestillierten Samen werden getrocknet und zur Käsefabrikation oder zu Verfälschungszwecken gebraucht. Selbstverständlich werden auf diese Weise die Früchte nicht ganz erschöpft, und infolgedessen ist die Ölausbeute geringer, was aber durch den Verkauf der getrockneten Früchte mehr wie ausgeglichen wird. Ausdestillierter Kümmel ist von frischem durch die dunklere Farbe, den fast fehlenden Geruch und Geschmack und das geschrumpfte Korn unterschieden. Unter dem Mikroskop sind auf dem Querschnitt die geplatzten leeren Ölbehälter und die zerrissenen oberen Zellschichten sichtbar.

Der ausdestillierte, zerkleinerte Kümmel wird in besondern Apparaten[2]) getrocknet, um als sehr nahrhaftes und geschätztes Viehfutter verwendet zu werden. Nach einer Reihe von Analysen, die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern[3]) ausgeführt worden sind, enthält das getrocknete Kümmelfutter 20 bis 23,5 % Rohprotein (von dem 75 bis 85 % verdaulich sind) und 14 bis 16 % Fett.

---

[1]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 (1823), I. 358.

[2]) Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Leipzig 1888. Bd. 1. S. 67.

[3]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen **42** (1893), 48; vgl. auch F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Zeitschr. **1907**, 953.



Fig. 23. Holländisches Kümmelfeld (rechts) im ersten Jahre.

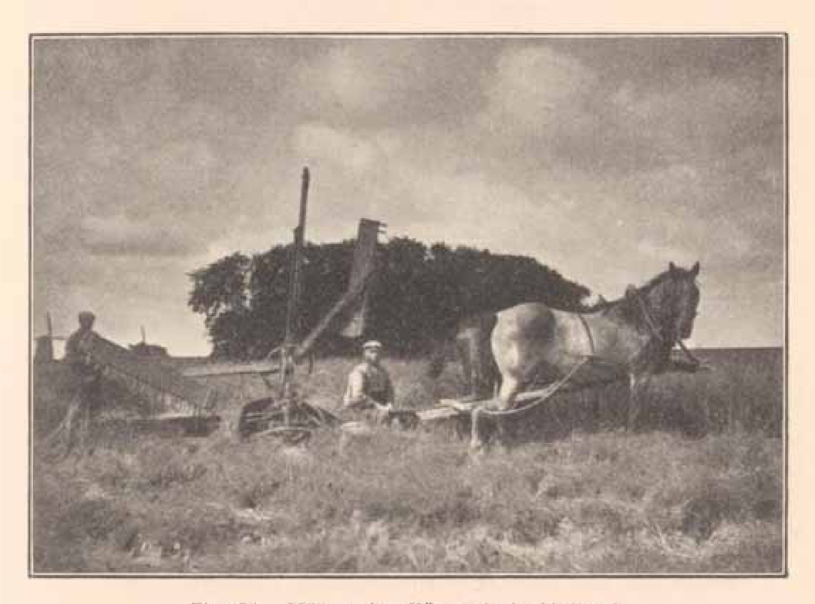


Fig. 24. Mähen des Kümmels in Holland.

Die Ölausbeute ist je nach der Herkunft der Früchte verschieden. Schimmel & Co. ermittelten für die einzelnen Handelssorten im Durchschnitt folgende Ausbeuten:

Kümmel, bayrischer, wilder	6,5	bis	7	%
„ deutscher, kultivierter	3,1	„	5	„
„ böhmischer	5,3			„
„ finnischer, wilder	5	„	6	„
„ galizischer	4,5			„
„ hessischer, wilder	6	„	7	„
„ holländischer, kultivierter	4	„	6,5	„
„ mährischer	4			„
„ norwegischer, wilder	5	„	6,5	„
„ ostfriesischer	5,5	„	6	„
„ ostpreußischer, kultivierter	5	„	6,2	„
„ russischer, wilder	3,2	„	3,6	„
„ schwedischer, wilder	4	„	6,5	„
„ steiermärkischer	6			„
„ tiroler, wilder	6,5			„
„ württembergischer, wilder	5,5	„	6	„

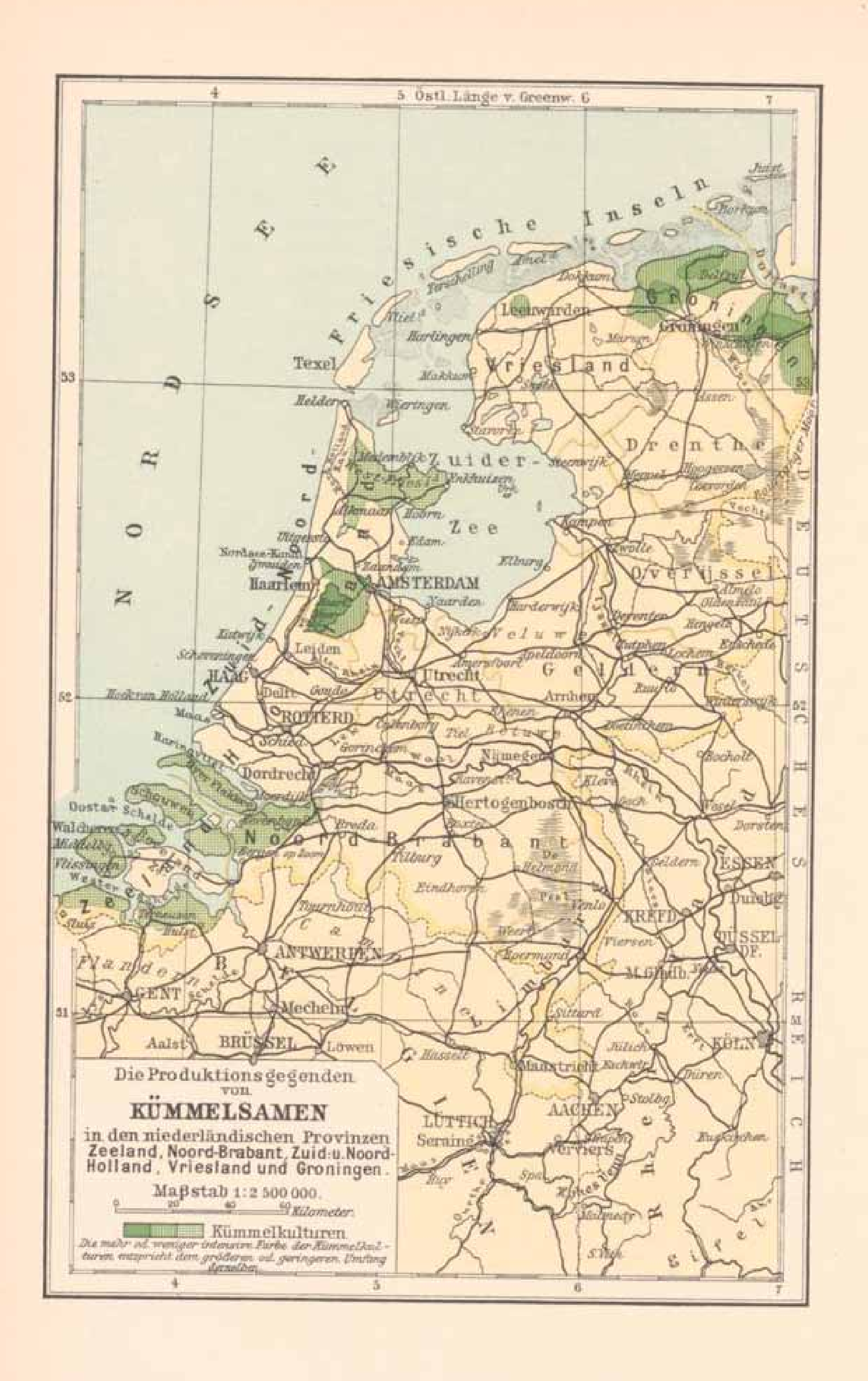
Für die Destillation kommen hauptsächlich der holländische, der norwegische und der ostpreußische Kümmel in Betracht. Der sonst in Norddeutschland angebaute Kümmel eignet sich trotz seines guten Aussehens wegen des geringen Ölgehalts nicht zur Destillation.

Für die Rentabilität ist aber nicht allein die Ausbeute, sondern auch die durch den Carvongehalt bedingte Qualität des gewonnenen Öls, die durch das spezifische Gewicht zum Ausdruck kommt, zu berücksichtigen. Es kann vorkommen, daß die Destillation eines Kümmels mit geringer Ausbeute an einem spezifisch schweren Öl besser Rechnung gibt, als die eines andern mit höherer Ausbeute, dessen Öl aber leichter ist.

Zur Darstellung des Carvons (Carvol, *Oleum Carvi* des D. A. B. IV.) wird das Kümmelöl entweder im Vakuum oder mit Wasserdampf fraktioniert. Die Fraktionen vom spezifischen Gewicht von 0,960 an werden als Carvon besonders aufgefangen. Das als Nebenprodukt erhaltene Limonen (Carven) hat das spezifische Gewicht 0,850 und findet als billiges Seifenparfüm Verwendung.

Produktion und Handel. Ausführliche Zahlenangaben liegen nur über das wichtigste Produktionsgebiet, Holland, vor. Hin-





5 Östl. Länge v. Greenw. 6
N O R D S E E
Friesische Inseln
Texel
Helder
Harlingen
Leeuwarden
Vriesland
Groningen
Drenthe
Zuider-
Zee
Kampen
Zwolle
Overijssel
Haarlem
AMSTERDAM
Leiden
HAAG
Utrecht
Gelderland
Arnhem
Delft
ROTTERD.
Nimwegen
Dordrecht
Schelde
Breda
Noord Brabant
Tilburg
'sHertogenbosch
Eindhoven
Venlo
KREFD.
ESSEN
ANTWERPEN
GENT
Mecheln
Aalst
BRÜSSEL
Löwen
Hasselt
Maastricht
AACHEN
LÜTTICH
Seraing
Verviers
KÖLN
DÜSSEL-DF.
M.Gldb.
DEUTSCHES REICH
Die Produktionsgegenden von
KÜMMELSAMEN
in den niederländischen Provinzen Zeeland, Noord-Brabant, Zuid- u. Noord-Holland, Vriesland und Groningen.
Maßstab 1:2 500 000.
0 20 40 60 Kilometer.
Kümmelkulturen
Die mehr od. weniger intensive Farbe der Kümmelkulturen entspricht dem größeren od. geringeren Umfang derselben.

sichtlich der andern Produktionsstätten, Ostpreußen, Skandinavien und Finnland, ist so gut wie gar kein statistisches Material veröffentlicht[1]).

Nach den amtlichen holländischen Berichten, die größtenteils in den Berichten von Schimmel & Co. wiedergegeben sind, waren in den einzelnen Provinzen des Landes die Anbaufläche, der durchschnittliche Ertrag des Hektars und die Gesamternte wie folgt:

	1905 Hektar	1905 Ballen pro ha	1905 Ballen insgesamt	1906 Hektar	1906 Ballen pro ha	1906 Ballen insgesamt	1907 Hektar	1907 Ballen pro ha	1907 Ballen insgesamt
Nordholland	2019	23,7	47884	1961	20,7	40509	2200	22,7	49957
Seeland . .	825	22,6	18648	763	21,8	16632	703	25,4	17834
Nordbrabant	770	19,5	15001	732	21,3	15622	655	20,6	13504
Groningen .	434	22,1	10914	947	24,1	22698	1162	25,7	29892
Friesland . .	26	23,3	606	49	19,5	955	33	23,0	760
Südholland .	209	23,8	4964	175	23,9	4184	163	23,9	3901
Utrecht . .	12	30,0	360	9	25,0	225	9	20,0	180
Insgesamt:	4295	22,9	98377	4636	21,8	100825	4925	23,6	116028

	1908 Hektar	1908 Ballen pro ha	1908 Ballen insgesamt	1909 Hektar	1909 Ballen pro ha	1909 Ballen insgesamt	1910 Hektar	1910 Ballen pro ha	1910 Ballen insgesamt
Nordholland	1874	20,2	37864	2806	23,4	65785	2517	22,2	55872
Seeland . .	736	28,6	21063	1131	24,1	27275	1291	26,8	34653
Nordbrabant	674	23,4	15775	817	23,0	18777	864	23,0	19822
Groningen .	922	25,2	23206	2024	25,8	52259	2696	22,9	61723
Friesland . .	22	22,3	491	50	24,2	1212	68	25,4	1726
Südholland .	173	25,6	4427	276	22,6	6232	252	23,4	5906
Utrecht . .	4	20,0	80	10	20,0	200	5	22,0	110
Insgesamt:	4405	23,3	102906	7114	24,1	171740	7693	23,3	179812

	1911 Hektar	1911 Ballen pro ha	1911 Ballen insgesamt	1912 Hektar	1912 Ballen pro ha	1912 Ballen insgesamt	1913 Hektar	1913 Ballen pro ha	1913 Ballen insgesamt
Nordholland	2440	24,2	64617	1068	20,7	22069	1712	21,3	36544
Seeland . .	1268	28,3	35845	541	18,5	9990	866	22,8	19777
Nordbrabant	870	26,3	22870	229	17,4	3980	409	19,6	8023
Groningen .	3329	30,9	102631	1026	19,8	20288	2273	21,0	47713
Friesland . .	62	32,2	1996	40	19,9	797	54	23,9	1291
Südholland .	252	24,2	6108	87	21,3	1852	211	21,5	4532
Utrecht . .	9	20,0	180	—	—	—	2	19,0	38
Insgesamt:	8230	28,5	234247	2991	19,7	58976	5527	21,3	117918

[1]) Die Ausfuhr aus Finnland betrug im Jahre 1898 über Åbo 61096 kg, über Kotka 29040 kg. Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 31.

Die Ausfuhr von Kümmelsamen aus Holland betrug:

1900 . . .	4092 Tonnen	1907 . . .	6286 Tonnen
1901 . . .	7167 „	1908 . . .	5429 „
1902 . . .	5354 „	1909 . . .	8312 „
1903 . . .	5549 „	1910 . . .	6149 „
1904 . . .	6351 „	1911 . . .	8988 „
1905 . . .	4669 „	1912 . . .	4298 „
1906 . . .	5952 „	1913 . . .	6635 „

Die Preise des Ballens Kümmel (zu 50 kg) bewegten sich zwischen folgenden äußersten Grenzen:

Höchstpreis: 24 f im Februar 1908,
Geringstpreis: 11 f im Sommer 1911.

Eigenschaften. Normales Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende Flüssigkeit von Kümmelgeruch und mildem, gewürzhaftem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,907 und 0,918, Öle von geringerer Dichte sind selten und wegen ihres geringeren Carvongehalts minderwertig; $\alpha_D + 70$ bis $+80°$; spezifisches Gewicht und Drehung stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis, sodaß das Drehungsvermögen um so höher, je niedriger das spezifische Gewicht ist; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,488; Carvongehalt (die Bestimmung siehe unter Prüfung auf S. 360) 50 bis 60 %. Kümmelöl löst sich in 70 %igem Alkohol nur wenig, gibt aber mit 2 bis 10 Vol. 80 %igen (Rohöle bisweilen schwach opal) sowie dem gleichen Vol. 90 %igen Alkohols klare Mischungen.

Das Carvol oder Carvon des Kümmelöls (*Oleum Carvi* des D. A. B. IV; die V. Aufl. versteht unter *Oleum Carvi* das normale Kümmelöl) hat das spez. Gewicht 0,963 bis 0,966 und $\alpha_D + 57$ bis $+60° 30'$; $n_{D20°}$ 1,497 bis 1,500. Der Vorzug des Carvons vor dem Kümmelöl liegt, abgesehen von der doppelten Ergiebigkeit (Intensität des Geruchs und Geschmacks), in der leichteren Löslichkeit in verdünntem Spiritus. Es ist mit 90 %igem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; von 70 %igem Alkohol sind 1 bis 2 Vol., von 50 %igem 15 bis 20 Vol. zur vollständigen Lösung bei 20° erforderlich. Die Löslichkeit in 50 %igem Alkohol ist ein gutes Kennzeichen für die Reinheit des Carvons, da sich ein 2 % Limonen (Carven) enthaltendes Carvon in 20 Vol. 50 %igen Alkohols nicht klar auflöst.

Kümmelöl und besonders Carvon färben sich beim Stehen an der Luft gelb. Dabei wird das Öl dickflüssiger und spezifisch



Fig. 25. Zusammenbinden der Kümmelgarben (Holland).

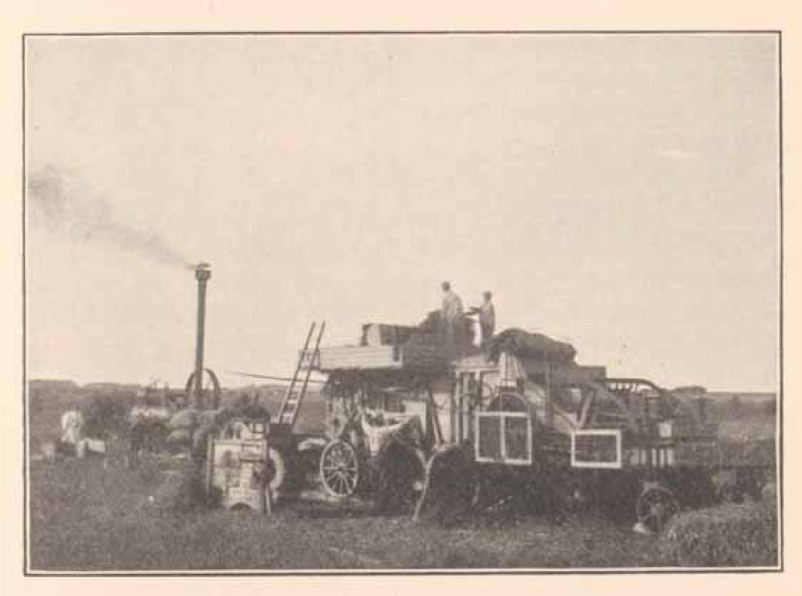


Fig. 26. Dreschen des Kümmels im Felde (Holland).

schwerer. Löst man 1 ccm eines solchen Carvons im gleichen Volumen Alkohol auf und fügt einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so tritt eine rotviolette Färbung auf, die jedoch bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wieder verschwindet. Frisch destilliertes Öl gibt diese Reaktion nicht.

Zusammensetzung. K. Völkel[1]) stellte im Jahre 1840 im Kümmelöl einen sauerstoffhaltigen und einen sauerstofffreien Körper fest. Der Träger des Kümmelgeruchs und deshalb wichtigste Bestandteil ist sauerstoffhaltig. Er ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt und wurde früher als Carvol[2]) bezeichnet; O. Wallach[3]) änderte jedoch den Namen in Carvon ab, um die Ketonnatur des Körpers zum Ausdruck zu bringen. Gutes Kümmelöl enthält 50 bis 60 % Carvon. Über das chemische Verhalten, die Konstitutionsformel sowie die Verbindungen des Carvons siehe Bd. I, S. 457.

Der von E. Schweizer[4]) Carven genannte, bei 175° siedende Kohlenwasserstoff des Kümmelöls ist nach Wallachs[5]) Untersuchung d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°).

Der von reinem Limonen stark abweichende Geruch des durch Fraktionieren erhaltenen Carvens geht in den dem Limonen eigenen Citronengeruch über, wenn man das noch beigemengte Carvon mit essigsaurem Phenylhydrazin abscheidet und dann das Präparat mit verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat durchschüttelt.

Drei weitere, nur in kleinen Mengen im Öl vorkommende Bestandteile (zusammen 1 bis 2 %, wovon die Hälfte alkoholischer Natur ist) sind von Schimmel & Co.[6]) nachgewiesen worden. Es sind:

1. Eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base[7]), die nicht näher untersucht wurde.

---

[1]) Liebigs Annalen **35** (1840), 308.

[2]) *Ibidem* **85** (1853), 246. — J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff.; Pharmaceutical Journ. III. **2** (1872), 746; Jahresber. f. Chem. **1872**, 815.

[3]) Liebigs Annalen **277** (1893), 107.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **24** (1841), 257.

[5]) Liebigs Annalen **227** (1885), 291.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 50.

[7]) Derartige Basen sind auch in den Ölen andrer Umbelliferenfrüchte, wie Anisöl und Ajowanöl, enthalten.

2. Dihydrocarvon von nachstehenden Eigenschaften: Sdp. 221° (735,5 mm), $d_{15°}$ 0,9297, α_D — 16° 18', $n_{D20°}$ 1,47107. Das nach O. Wallach und F. Kerkhoff[1]) dargestellte Oxim hatte den Smp. 89°. Bei der Kristallisation aus Alkohol wurde die von Wallach[2]) gefundene Tatsache, daß sich die zuerst ausgeschiedenen Nadeln beim Stehen in dicke Prismen verwandeln, deutlich beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Dihydrocarvon nach Wallach[3]) mittels Eisessig-Bromwasserstoff und Brom das Dibromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$ dargestellt und dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Wallachs zu 69,5 bis 70,5° gefunden.

3. Als dritter Körper wurde aus einer bei 94 bis 97,5° (6 mm) siedenden Fraktion ($d_{15°}$ 0,9365; α_D — 0° 50'; $n_{D20°}$ 1,48618; V. Z. nach dem Acetylieren 210) Dihydrocarveol isoliert. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin benzoyliert, das erhaltene Produkt mit Wasserdampf ausdestilliert und der Rückstand verseift. Der so gewonnene Alkohol hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm), $d_{15°}$ 0,9368, α_D — 6° 14', $n_{D20°}$ 1,48364. Diese Eigenschaften sowohl wie sein Geruch zeigten große Ähnlichkeit mit denen des aus Carvon hergestellten Dihydrocarveols: $d_{15°}$ 0,9343, α_D + 18° 0', $n_{D20°}$ 1,4822. Da das Phenylurethan nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, wurde der Alkohol nach Wallachs[4]) Vorschrift mit Chromsäure und Eisessig zu Dihydrocarvon oxydiert. Das aus der Bisulfitverbindung freigemachte Öl, das reinen Dihydrocarvongeruch hatte, wurde in das Oxim übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 88 bis 89° schmolz. Ein Gemenge dieses Oxims und des Oxims aus l-Dihydrocarvon schmolz ebenfalls glatt bei 88 bis 89°. Hieraus folgte, daß der untersuchte Alkohol tatsächlich Dihydrocarveol war.

Nach A. Blumann und O. Zeitschel[5]) kommt auch Carveol, $C_{10}H_{15}OH$, im Kümmelöl vor.

In den bei der Gewinnung des Öls erhaltenen Destillationswässern sind Acetaldehyd, Methylalkohol (Sdp.; Smp. des

---

[1]) Liebigs Annalen **275** (1893), 116.

[2]) *Ibidem* **279** (1894), 381.

[3]) *Ibidem* **286** (1895), 127.

[4]) *Ibidem* **275** (1893), 115.

[5]) Berl. Berichte **47** (1914), 2628.

Oxalats), Furfurol (Sdp.; Smp. des Phenylhydrazons; Farbreaktionen mit Anilin und p-Toluidin) und Diacetyl (Osazon, Smp. 243°; Diacetyldioxim, Smp. 234,5°) aufgefunden[1]) worden.

Die unter „Eigenschaften" besprochene Eisenchloridreaktion, die bei alten Kümmelölen eintritt, ist möglicher Weise auf die Bildung eines durch Zersetzung des Carvons entstehenden Phenols zurückzuführen[2]). Bis jetzt fehlt aber noch der Nachweis dafür, daß bei der Oxydation des Kümmelöls an der Luft überhaupt ein Phenol gebildet wird.

Bildung des Kümmelöls in der Pflanze. Um einen Anhalt zu gewinnen, wie und in welcher Reihenfolge die Bildung der einzelnen Bestandteile des Kümmelöls in der Pflanze erfolgt, sind von Schimmel & Co.[3]) Kümmelpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien destilliert und die erhaltenen Öle untersucht worden.

Öl Nr. 1. Aus lang abgeschnittenen, teils blühenden und teils bereits Samen tragenden, frischen Pflanzen. $d_{15°}$ 0,882; $\alpha_D + 65° 12'$; $n_{D17°}$ 1,48306.

Öl Nr. 2. Aus frischen Pflanzen desselben Schnitts, jedoch nach Entfernung der Blüten und Samen tragenden Dolden. $d_{15°}$ etwa 0,88 (wegen zu geringer Menge nicht genau bestimmt); $\alpha_D + 20° 36'$; $n_{D17°}$ 1,5083.

Öl Nr. 3. Aus frischen abgeblühten Pflanzen im vorgerückteren Entwicklungsstadium, bei denen die Samen aber noch nicht völlig reif waren. $d_{15°}$ 0,9154; $\alpha_D + 63° 6'$; $n_{D17°}$ 1,48825.

Das Öl Nr. 2 besaß einen sehr wenig an Kümmel erinnernden Geruch; es enthielt weder Limonen noch Carvon in nachweisbaren Mengen. Die kleine zur Untersuchung vorliegende Probe reichte nur zu einer Siedepunktsbestimmung aus; das Sieden begann bei 195°, dann stieg das Thermometer rasch auf 230° und zwischen 230 und 270° destillierten etwa 65 bis 70 % über; im Kolben blieb ein verharzter Rückstand.

Die Öle Nr. 1 und 3, die miteinander vergleichbar sind, weil beide aus ganzen Pflanzen destilliert wurden, weisen im spezi-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 32.

[2]) Flückiger, Arch. der Pharm. **222** (1884), 362.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 47.

fischen Gewicht ziemlich bedeutende Unterschiede auf; die fraktionierte Destillation beider ergab folgendes:

	Nr. 1	Nr. 3
175 bis 178°	45 %	24,1 % (175 bis 185°)
178 „ 185°	21 „	
185 „ 190°	4,5 „	17,8 „ (185 bis 220°)
190 „ 220°	5,6 „	
220 „ 235°	4,8 „	46,6 „
235 „ 240°	6,4 „	5,5 „
240 „ 270°	9,2 „	6 „ (240° bis Rückstand und Verlust)
Rückstand und Verlust	3,5 „	

Der Destillationsrückstand beider Öle erstarrte kristallinisch und enthielt neben harzigen Produkten einen aus heißem Alkohol in weißen Schüppchen kristallisierenden, wahrscheinlich der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoff vom Smp. 64°.

Der Unterschied zwischen beiden Ölen fällt sofort in die Augen; während bei Nr. 1 die Terpenfraktion überwiegt und die Carvonfraktion verhältnismäßig gering ist, tritt diese bei Nr. 3 in den Vordergrund. Es war denn auch nur möglich, aus der gesamten Carvonfraktion des ersten Öls etwa 0,2 g reines, kristallisiertes Carvoxim zu gewinnen, was für den sehr geringen Carvongehalt dieses Öls spricht; dagegen lieferte die entsprechende Fraktion von Nr. 3 Carvoxim in guter Ausbeute.

Das Ergebnis der fraktionierten Destillation scheint also darauf hinzuweisen, daß der Gehalt des Öls an Carvon um so geringer ist, in je früherem Entwicklungsstadium die Kümmelpflanze destilliert wird; er ist am höchsten in dem aus reifem Material destillierten Öl. Für den Terpengehalt ergibt sich dagegen das umgekehrte Verhältnis. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß sich in der Pflanze zuerst das Terpen und aus diesem der sauerstoffhaltige Bestandteil bildet.

In beiden Ölen ist in der von 240 bis 270° siedenden Fraktion ein Körper von ziemlich hohem spezifischen Gewicht enthalten, der im normalen Kümmelöl fehlt. Diese Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt, ist noch nicht rein dargestellt worden; über ihre Beziehung zu den anderen Bestandteilen des Öls herrscht völliges Dunkel.

Prüfung. Man begegnet im Handel häufig Kümmelölen, denen ein Teil des wertvollen Carvons entzogen ist, andrerseits findet man oft unter der Bezeichnung „Carvol" solche Öle, aus denen nur ein Teil, aber nicht alles Limonen entfernt ist.

Derartige Produkte sind leicht an ihrem abweichenden spezifischen Gewicht erkennbar. Bei der Begutachtung von Carvol ist außerdem die Löslichkeit in 50 %igem Alkohol zu berücksichtigen.

Der Carvongehalt und damit der Wert eines Kümmelöls ist aus seiner Dichte zu berechnen, wenn man die spezifischen Gewichte 0,964 für Carvon und 0,850 für Limonen (oder vielmehr für die nicht aus Carvon bestehenden Anteile) zu Grunde legt. Bezeichnet man mit a das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Öls, mit b das spezifische Gewicht des einen Komponenten (Limonen), und mit c die Differenz der spezifischen Gewichte des Carvons (0,964) und Limonens (0,850), so erhält man die Menge des anderen Komponenten (Carvon) x in Prozenten durch folgende Gleichung:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 100}{c}$$

Diese Bestimmungsmethode, die für praktische Zwecke vollständig hinreichend ist, beruht auf der nicht ganz richtigen Voraussetzung, daß Carvon und Limonen die einzigen Bestandteile des Kümmelöls sind.

Eine weitere Voraussetzung ist, daß das Öl nicht verfälscht ist, was auch mitunter vorkommt. So beschreibt J. Henderson[1]) ein Öl, dem Ricinusöl zugesetzt war und das nach seiner Dichte 54 % Carvon hätte enthalten müssen; es besaß aber nur 29 % davon. Sicherer ist es daher auf alle Fälle, eine direkte Carvonbestimmung vorzunehmen. Als solche hat sich am besten die Sulfitmethode bewährt, die im I. Bd. S. 604 beschrieben ist und die gegenüber dem von Kremers und Schreiner empfohlenen Oximierungsverfahren (s. Bd. I, S. 609) den Vorzug der größeren Genauigkeit und der leichteren Ausführbarkeit hat.

Eine sowohl bei Kümmelöl wie bei Carvon oft vorkommende Verfälschung ist die mit Alkohol, durch die auch noch der Anschein erweckt wird, als ob der Verbraucher ein sehr leicht

[1]) Pharmaceutical Journ. 82 (1909), 610.

lösliches, für die Likörfabrikation besonders geeignetes Öl vor sich habe. Es sollte daher die Prüfung auf Alkohol (s. Bd. I, S. 633) niemals verabsäumt werden.

702. Ajowanöl.

Herkunft und Gewinnung. *Carum Ajowan* Benth. et Hook. (*Ptychotis Ajowan* DC.; *Carum copticum* Benth.) ist eine einjährige Umbellifere, die in Indien vom Pandschab bis Bengalen und bis Süd-Dekan kultiviert wird[1]). Sie wächst außerdem auch in Ägypten, Persien und Afghanistan[2]). Die braungrauen Früchte ähneln denen der Petersilie, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre rauhe Oberfläche und ihren abweichenden Geruch. Die in Europa verarbeiteten Ajowanfrüchte sind ausschließlich indischer Herkunft und kommen meist über Bombay in den Handel. Als Hauptmarkt in Indien wird Marwar in Rajputana genannt. Die Pflanze heißt in Indien *„Ajwan, Ajwain, Omum"* oder *„Omam"*; die sich aus dem Öl abscheidenden Thymolkristalle führen in den Bazaren die Bezeichnung *„Ajwan Ka-phul"*, das heißt Blüte des Ajowan. Das Thymol und das Destillationswasser *(Omum water)* werden in Indien, ebenso wie das mit fettem Öl vermischte Ajowanöl, vielfach als Heilmittel, besonders gegen Cholera, angewendet.

Die zerkleinerten Früchte geben bei der Destillation 3 bis 4 % Öl, das ausschließlich zur Gewinnung von Thymol dient. Der außerordentliche Fettreichtum der ausdestillierten und getrockneten Früchte macht diese zu einem vorzüglichen Mastfutter für das Vieh. Sie enthalten 15 bis 17 % Protein und 25 bis 32 % Fett[3]).

Eigenschaften. Ajowanöl ist eine fast farblose oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Thymiangeruch und scharfem, brennendem Geschmack, aus der beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein Teil des in ihr enthaltenen Thymols

---

[1]) G. Watt, Dictionary of the economic products of India. Calcutta 1889. Vol. 2. p. 198.

[2]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Vol. 2. p. 150.

[3]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 52. — F. Honcamp u. T. Katayama, *ibidem* 67 (1907), 105. — F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Ztschr. 55 (1907), 953.

auskristallisiert. d_{15° 0,910 bis 0,930; α_D schwach rechts, bis +5°; n_{D20° um 1,500. Phenolgehalt (mit 5 %iger Natronlauge bestimmt) 45 bis 57 %; löslich in 1 bis 2,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil, Thymol (siehe Bd. I, S. 489), wurde in dem Öl von R. Haines[1]) und J. Stenhouse[2]) fast gleichzeitig aufgefunden. Es kristallisiert, wie gesagt, teilweise freiwillig aus dem Öl aus und kann vollständig durch Ausschütteln mit Natronlauge abgetrennt werden.

Der übrige Teil des Öls, etwa die Hälfte, besteht aus Kohlenwasserstoffen, die im Handel unter dem Namen Thymen als Seifenparfüm verkauft werden.

Thymen ist ein Gemisch von Cymol[1]) und mehreren Terpenen, die von Schimmel & Co.[3]) näher untersucht worden sind.

In Arbeit genommen wurden 500 kg Thymen, das durch fraktionierte Destillation in 5 Teile zerlegt wurde.

Die Hauptmenge von Fraktion 1 sott zwischen 170 und 175°. In den Anteilen, deren Siedepunkt bei 165 bis 170° lag, gelang es, α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 124°) nachzuweisen. Der Hauptbestandteil der Fraktion war p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°; p-Propenylbenzoesäure, Smp. 159 bis 160°), das sich in allen Fraktionen des Thymens befand.

Der Siedepunkt der 3. Fraktion lag zwischen 179 und 181°. Sie enthielt Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 48 bis 49°; Nitrosochlorid, Smp. 104 bis 105°; Nitrolpiperid, Smp. 152 bis 153°).

Die 5. Fraktion (Sdp. 179 bis 181°) gab ein bei 52° schmelzendes Chlorid. Es war nicht identisch mit dem vom Smp. 48 bis 49°, denn beide Chloride, in gleichen Mengen vermischt, schmolzen schon bei Handwärme. Wenn man aus beiden Chloriden mittels Anilin Salzsäure abspaltete, so gab nur der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 48 bis 49° ein schön kristallisierendes Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124°, das mit Dipententetrabromid keine Schmelzpunktserniedrigung verursachte; der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 52° reagierte mit Stickoxyd unter Bildung von Terpinennitrosit vom Smp. 155°.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 8 (1856), 289; Jahresb. d. Chem. 1856, 622.
[2]) Liebigs Annalen 93 (1855), 269 und 98 (1856), 309.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 14.

Bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganat entstand der Erythrit vom Smp. 236 bis 237°, der nach Wallach[1]) aus dem γ-Terpinen entsteht. Er spaltete, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Wasser ab, und es bildete sich ein Phenolgemisch, das aus gleichen Teilen Thymol und Carvacrol bestand. Man gelangt so auf synthetischem Wege von dem Thymen zum Thymol, dem Hauptbestandteil des Ajowanöls.

Das für α-Terpinen charakteristische Terpinennitrosit vom Smp. 155° konnte aus der Fraktion direkt nicht erhalten werden. Ebensowenig trat mit irgend einer Fraktion die Phellandrenreaktion ein. Phellandren, das einen Bestandteil des Ajowankrautöls bildet, ist also im Öl der Früchte nicht enthalten. Von den drei anwesenden Terpenen, α-Pinen, Dipenten und γ-Terpinen überwiegt das letzte der Menge nach bei weitem.

703. Ajowankrautöl.

Ajowankrautöl ist von Schimmel & Co.[2]) destilliert worden. Die Ölausbeute des frischen, in Miltitz angebauten Krautes betrug 0,12 %. Das hellbraune Öl hatte ein spezifisches Gewicht von 0,8601 (15°) und eine optische Drehung von +0°41′; es war löslich in etwa 6 Vol. 90 %igen Alkohols unter reichlicher Abscheidung von Paraffin. Im Gegensatz zu dem Öl der Früchte enthält das Ajowankrautöl nur sehr wenig Thymol (etwa 1 %). Von sonstigen Bestandteilen wurden geringe Mengen Phellandren nachgewiesen.

704. Persisches Cuminöl.

Nach E. M. Holmes[3]) stammten die persischen Cuminfrüchte, die vor einiger Zeit auf dem Londoner Markt angeboten wurden, von *Carum gracile* Lindl. *(C. nigrum* Royle, Familie der *Umbelliferae).* Sie werden von Bunder Abbas und Buschir ausgeführt[4]) und in Bombay *„Zeerah Siah"* genannt, während dort die gewöhnlichen Cuminsamen von *Cuminum Cyminum* als *„Zeerah Suffed"* bezeichnet werden. Ihre anatomischen Ver-

[1]) Liebigs Annalen **362** (1908), 303.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 82.
[3]) Perfum. Record. **4** (1913), 43.
[4]) Dipl. and Cons. Rep. London No. 3951, 1908.

hältnisse hat C. E. Sage[1]) studiert, der sowohl von den ganzen Früchten, wie auch von deren Querschnitt deutliche Abbildungen bringt, mit Hilfe deren sich die Drogen leicht unterscheiden lassen.

Der persische Cumin gab bei der Destillation 2 % Öl von den Eigenschaften: d 0,911, $\alpha_D + 7°$, n 1,4980. Es enthielt 18 % Aldehyde (nach der Bisulfitmethode bestimmt) und roch angenehmer als das gewöhnliche Cuminöl.

705. Anisöl.

Oleum Anisi. — Essence d'Anis. — Oil of Anise.

Herkunft und Produktion. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Anispflanze, *Pimpinella Anisum* L., stammt aus dem Orient und ist jetzt nahezu in allen Erdteilen angebaut. Für den europäischen Markt liefern hauptsächlich Rußland, aber auch Deutschland, Skandinavien, Böhmen, Mähren, Frankreich, die Niederlande, Bulgarien, die Türkei, Cypern und Spanien die Anisfrucht.

Der zur Destillation verwendete Anis kommt in erster Linie aus Rußland. Der Anbau wird dort besonders in den Gouvernements Woronesch[2]) (Bezirke Birjutsch, Ostrogoschsk und Waluiki), Kursk, Charkow, Chersson, Podolien und Taurien betrieben[3]).

Ein Teil des geernteten Anis wird am Ort der Gewinnung auf Öl verarbeitet, der übrige wird für den inländischen Bedarf und den Export nach dem Auslande verbraucht. Mittelpunkte für den Handel mit Anis sind die Vorstädte Krassnoje und Alexejewka (Gouvernement Woronesch). Mit dem Anisbau befassen sich hauptsächlich die Bauern[2]).

Eine Desjatine[4]) ergibt gewöhnlich 50 Pud[5]) und unter günstigen Witterungsverhältnissen bis 100 Pud Anis. Herrscht

---

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 46.

[2]) Über den Anbau des Anis und den Handel im Woronescher Gouvernement findet sich eine eingehende Darstellung im Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 20.

[3]) Vgl. W. J. Kowalewski, Die Produktivkräfte Rußlands. Deutsche Ausgabe von E. Davidson. Leipzig 1898, S. 322; ferner das in russischer Sprache erschienene Werk von A. Bazaroff und N. Monteverte: Die wohlriechenden Pflanzen und die ätherischen Öle.

[4]) 1 Desjatine = 109,25 Ar.

[5]) 1 Pud = 16,38 Kg.

aber während der Blüte feuchtes, trübes Wetter, so sinkt der Ertrag auf 20 bis 25 Pud herab.

Anisaussaat und -Ernte in Rußland 1890 bis 1913[1]).

Jahr	Aussaat in Desjatinen	Ungefähre Ernte in Puds	Jahr	Aussaat in Desjatinen	Ungefähre Ernte in Puds
1890	5000	150000	1902	5000	250000
1891	3700	50000	1903	5600	87000
1892	2500	22000	1904	3300	32000
1893	4000	100000	1905	4000	130000
1894	4500	140000	1906	4900	160000
1895	6000	180000	1907	5400	170000
1896	8000	240000	1908	5400	170000
1897	4500	110000	1909	4300	200000
1898	4900	160000	1910	5500	200000
1899	3700	—	1911	4600	129000
1900	4800	190000	1912	3600	110000
1901	5700	125000	1913	3300	—

Nach Deutschland gelangt der russische Anis hauptsächlich über Stettin, während über Hamburg vorwiegend Anis aus Spanien und der Türkei eingeführt wird.

Darstellung. Die Anisfrüchte verdanken ihren Geruch und Geschmack dem Gehalt an ätherischem Öl. Sie geben nur dann ihr flüchtiges Öl vollständig her, wenn sie in zerkleinertem Zustand zur Destillation gelangen.

Die bei den verschiedenen Sorten erzielten Ausbeuten sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Bulgarischer	Anis . . .	Ausbeute	2,4 %
Chilenischer	„ . . .	„	1,9 bis 2,6 „
Italienischer (Bologna)	„ . . .	„	3,5 „
„ (puglieser)	„ . . .	„	2,7 „ 3 „
Kleinasiatischer	„ . . .	„	2,75 „
Mazedonischer	„ . . .	„	2,2 „
Mährischer	„ . . .	„	2,4 „ 3,2 „
Mexicanischer	„ . . .	„	1,9 „ 2,1 „
Ostpreußischer	„ . . .	„	2,4 „
Russischer	„ . . .	„	2,2 „ 3,2 „
Spanischer	„ . . .	„	3,0 „
Syrischer	„ . . .	„	1,5 „ 6,0 „
Thüringischer	„ . . .	„	2,4 „

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 20.

Diese ziemlich beträchtlichen Unterschiede sind nicht immer auf die verschiedene Beschaffenheit der Früchte selbst, sondern vielfach auf die häufige, absichtliche oder unabsichtliche, manchmal bis 30 % betragende Vermischung mit Doldenteilen, fremden Samen, Erde und Steinchen zurückzuführen. In Rußland und in Mähren sollen in Größe und Farbe dem Anis sehr ähnliche Erdklümpchen eigens zum Verfälschen fabriziert werden. Sie lassen sich leicht erkennen und trennen, wenn man eine Probe der Früchte in einem Reagensglas mit Chloroform oder konzentrierter Kochsalzlösung übergießt. Hierbei sinkt die Erde zu Boden, und die Früchte steigen an die Oberfläche.

Die Menge der anorganischen Beimischungen kann durch eine Aschenbestimmung (reiner Anis hinterläßt 7 bis 10 % Asche) ermittelt werden.

Der ausdestillierte Anis wird in besondern Apparaten[1]) getrocknet und als ein wegen seines hohen Protein- und Fettgehalts sehr geschätztes Kraftfuttermittel für das Vieh verkauft. Nach Analysen, die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern ausgeführt wurden, enthalten diese Anisrückstände 17 bis 19 % Protein und 16 bis 22 % Fett[2]).

Bemerkenswert ist die bei der Destillation auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung.

Eigenschaften. Anisöl bildet bei mittlerer Temperatur (oberhalb 20°) eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und reinem, intensiv süßem Geschmack. In der Kälte erstarrt es zu einer schneeweißen, kristallinischen Masse, die bei 15° oder darüber zu schmelzen beginnt und sich bei 18 bis 20° vollständig verflüssigt. Das Öl kann unter Umständen beträchtlich unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß es fest wird, und kann lange Zeit im Zustand der Überschmelzung verharren. Das Hineinfallen eines Stäubchens, die Berührung mit einem Anetholkristall, eine starke Erschütterung, oder das Kratzen mit einem Glasstabe an der

---

[1]) Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Braunschweig 1888. Bd. 1, S. 67 bis 70.

[2]) Uhlitzsch, Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 29. — F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. 55 (1907), 953.

inneren Flaschenwand bewirkt dann ein plötzliches, mit erheblicher Temperatursteigerung verbundenes Kristallisieren der ganzen Flüssigkeit. Den höchsten Punkt, den ein hineingestelltes Thermometer erreicht, nennt man den Erstarrungspunkt. Dieser gibt, da er von dem Anetholgehalt des Öls abhängig ist, einen guten Wertmesser für die Qualität des Öls ab. Er liegt zwischen 15 und 19°, bei guten Ölen nicht unter 18°. Die Ausführung der Erstarrungspunktsbestimmung, die bei Anisöl und Anethol wegen ihrer genauen Resultate der Schmelzpunktsbestimmung entschieden vorzuziehen ist, ist im ersten Band auf S. 581 ausführlich beschrieben.

Das spezifische Gewicht wird zweckmäßig an geschmolzenem Öl bei 20° bestimmt; d_{20° 0,980 bis 0,990. Die Ebene des polarisierten Lichts lenkt Anisöl schwach nach links ab, α_D bis —1°50′ (Unterschied von Fenchelöl und Fenchelstearopten, die das Licht nach rechts drehen); n_{D20° 1,557 bis 1,559. Von 90%igem Alkohol sind zur vollständigen Lösung zwischen 1½ und 3 Vol. notwendig.

Von Sternanisöl ist Anisöl nur durch den Geruch und den Geschmack zu unterscheiden. Die hierzu empfohlene Reaktion mit alkoholischer Salzsäure, die bei Sternanisöl in Bd. II, S. 402 besprochen ist, gibt keine zuverlässigen Resultate.

Wird Anisöl längere Zeit dem Licht oder der Berührung mit Luft (besonders im geschmolzenen Zustand) ausgesetzt, so vermindert sich sein Kristallisationsvermögen[1]) und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr[2]). Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydationsprodukten (Anisaldehyd und Anissäure) sowie von Polymeren (Photoanethol, Di-p-methoxystilben, Smp. 214 bis 215°) zurückzuführen. Gleichzeitig tritt eine Abnahme des Brechungsindex und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts ein, die soweit gehen kann, daß das Öl schwerer als Wasser wird; auch wird das Öl dabei leichter in 90%igem Alkohol löslich.

Läßt man Anisöl oder Sternanisöl oder Anethol (ca. 2 g) in einem Schälchen auf dem Wasserbad verdunsten, so bleibt ein verhältnismäßig großer, 9 bis 10% betragender, nicht flüchtiger

---

[1]) Dies war schon zu Anfang dieses Jahrhunderts bekannt und findet sich erwähnt bei Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst. VI. Aufl. (1806), Bd. 2, S. 411.

[2]) Nach E. Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit (Bull. Soc. chim. III. 15 [1896], 779).

Rückstand. Dieser ist dickflüssig, geruchlos, schmeckt nicht mehr süß und besteht vermutlich größtenteils aus Photoanethol oder Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich nach den Untersuchungen von G. de Varda[1]) sowie von P. Hoering und K. P. Grälert[2]) durch die Einwirkung von Licht auf Anethol bildet[3]).

Zusammensetzung. Anisöl besteht hauptsächlich aus zwei isomeren Verbindungen $C_{10}H_{12}O$, nämlich dem bei gewöhnlicher Temperatur festen Anethol und dem flüssigen Methylchavicol[4]).

Das 80 bis 90 % des Anisöls ausmachende Anethol ist der Träger der charakteristischen Eigenschaften des Öls und deshalb sein wertvollster Bestandteil. Es bildet schneeweiße Blättchen und Schuppen und schmilzt bei 22,5° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, optisch inaktiven Flüssigkeit von reinem Anisgeruch und intensiv süßem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,984 bis 0,986 bei 25°.

Methylchavicol ist ebenfalls optisch inaktiv und riecht anisartig, ohne jedoch den süßen Anisgeschmack zu besitzen. Die Eigenschaften und charakteristischen Derivate von Methylchavicol und Anethol sind in Bd. I, S. 494 und 495 beschrieben.

Auf Grund einer Untersuchung, die, wie sich herausstellte[5]), mit einem stark mit Fenchelöl verfälschten Anisöl ausgeführt worden war, hatten G. Bouchardat und E. J. Tardy[6]) das Vorkommen von Fenchon im Anisöl behauptet. Später hat Tardy[7]) die Untersuchung an einem einwandfreien Material russischer Herkunft wiederholt und ebenso wie Schimmel & Co. festgestellt, daß Fenchon im Anisöl nicht vorkommt.

Ein weiterer Bestandteil ist nach Bouchardat und Tardy[6]) sowie nach Tardy[7]) ein von ihnen Anisketon genannter Körper.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **21** (1891), I. 183; Berl. Berichte **24** (1891), Referate, 564.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 1204.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 496.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 6. Bouchardat u. Tardy bestätigten später das Vorkommen von Methylchavicol (Estragol) im russischen Anisöl. (Compt. rend. **122** [1896], 624.)

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 7.

[6]) Compt. rend. **122** (1896), 198. — Bull. Soc. chim. III. **15** (1896), 612.

[7]) Thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris, p. 11 (1902).

Er wird folgendermaßen charakterisiert: bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 263°, $d_{0°}$ 1,095; Smp. des Semicarbazons 182°. Der Geruch des Ketons erinnert etwas an Bittermandelöl. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und oxydiert sich an der Luft zu Essigsäure und Anissäure. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Aus diesem Grunde erteilt Tardy dem Keton die Formel $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des von A. Béhal und M. Tiffeneau[1]) erhaltenen p-Methoxyphenylacetons überein; die Oxime beider schmelzen bei 72°. Ferner hat das von P. Toennies[2]) aus Anethol erhaltene Keton $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$ ebenso wie das Anisketon den Siedepunkt 264°.

Im Vorlauf des Anisöls sind neben Acetaldehyd übelriechende, schwefelhaltige Produkte, möglicherweise auch ganz kleine Mengen von Terpenen enthalten. Inwieweit diese Körper auf die die Anissaat stets begleitenden Verunreinigungen zurückzuführen sind, mag dahingestellt bleiben.

Verfälschung und Prüfung. Die bisher beobachteten gröberen Verfälschungen des Anisöls bestanden in Zusätzen von Terpentinöl, Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, Spiritus, Walrat und fettem Öl. Alle diese Verfälschungsmittel werden bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Drehungsvermögen, Löslichkeit und Erstarrungspunkt entdeckt.

Besonders häufig ist das Verschneiden des Anisöls mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten, von dem aber selbst kleine Mengen durch ihre Rechtsdrehung im Polarisationsapparat erkannt werden. Rechtsdrehende Anisöle sind daher unter allen Umständen zurückzuweisen.

Bei der Probeentnahme zur Untersuchung ist darauf zu achten, daß das Öl zuvor vollkommen geschmolzen und zu einer durchweg homogenen Flüssigkeit gemischt war.

Es sei hier nochmals auf die unter „Eigenschaften" auf Seite 367 beschriebenen Veränderungen hingewiesen, die ein normales Öl bei sorgloser Aufbewahrung erleiden kann, und die bei der Begutachtung von Anisöl unter Umständen mit in Betracht zu ziehen sind.

[1]) Bull. Soc. chim. III. **25** (1901), 275.

[2]) Berl. Berichte **20** (1887), 2984.

Das beste Kriterium für die Güte des Anisöls ist sein Erstarrungspunkt, der normal zwischen 15 und 19°, meist aber bei etwa +17° liegt.

706. Pimpinellwurzelöl.

Das Öl der weißen, offizinellen Pimpinellwurzel von *Pimpinella saxifraga* L. (Familie der *Umbelliferae;* Ausbeute 0,025 %) ist eine goldgelbe, durchdringend und unangenehm riechende, einigermaßen an Petersiliensamenöl erinnernde Flüssigkeit von widerlich bitterem, kratzendem Geschmack[1]). $d_{15°}$ 0,959. Es beginnt bei 240° zu sieden, dann steigt das Thermometer bis gegen 300°; auch noch über 300° geht ein Teil über, allerdings unter starker Zersetzung[2]).

Das Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, *Pimpinella nigra* Willd. (Ausbeute 0,38 %), ist hellblau, schwimmt auf Wasser und riecht weniger penetrant als das vorhergehende. Es wird im Sonnenlicht selbst in verschlossenen Gefäßen in einigen Wochen grün[3]).

707. Öl von Sium cicutaefolium.

Aus dem frischen Kraut der in Süd-Dakota wachsenden *Sium cicutaefolium* Gm. (Familie der *Umbelliferae*) erhielt F. Rabak[4]) 0,5 % ätherisches Öl. Es war hellgelb von Farbe, hatte einen stark kümmelartigen, zu gleicher Zeit an Terpentinöl erinnernden Geruch und war trübe löslich in 6 Vol. 90 %igen Alkohols; $d_{22°}$ 0,8447; α_D +63°40'; S. Z. 0; E. Z. 33, entsprechend 11,55 % Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Das acetylierte Öl zeigte gegenüber dem ursprünglichen keine Zunahme der Esterzahl, sodaß freie Alkohole nicht zugegen sind. Die starke Rechtsdrehung deutete auf die Anwesenheit von d-Limonen. Sowohl mit Fuchsinlösung wie mit Silbernitrat wurde eine Aldehydreaktion erhalten.

708. Öl von Seseli Bocconi.

Aus der Umbellifere *Seseli Bocconi* Gussone (*Bubon siculus* Spr.; *Crithmum siculum* Boccon) destillierten L. Francesconi

[1]) L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **12** (1826), II. 63.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 37.
[3]) L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **13** (1826), II. 43.
[4]) Midland Drugg. and pharm. Review **43** (1909), 5.

und E. Sernagiotto[1]) 0,295 % ätherisches Öl von der Dichte 0,8475 (27°). Bei der näheren Untersuchung des Öls ergab sich, daß als Hauptbestandteile l-Pinen und β-Phellandren anzunehmen sind. Die Wurzeln enthalten nur wenig Öl.

709. Seefenchelöl.

FRANZÖSISCHES SEEFENCHELÖL.

Nach F. Borde[2]) läßt sich aus der nach fast beendeter Blüte gesammelten Pflanze *Crithmum maritimum* L. (Familie der *Umbelliferae*) in der ersten Hälfte des August aus Blättern und Stielen 0,3 %, aus Früchten 0,7 %, in der zweiten Hälfte des August 0,15 und 0,8 % und um Mitte September 0,154 und 0,7 % ätherisches Öl destillieren. Das aus den Blättern und Stielen destillierte Öl ist spezifisch schwerer als das der Früchte; es ist von dunkelgelber Farbe und von aromatischem, etwas scharfem Geruch, der an den der Pflanze erinnert. Die gequetschten Früchte jedoch liefern ein hellgelbes und, zumal wenn sie an der Luft getrocknet sind, angenehm riechendes Öl.

Öl aus Blättern und Stielen: $d_{4°}$ 1,0374 bis 1,0519, α_D[3]) 6°42′ bis 8°15′. Öl aus frischen Früchten: $d_{4°}$ 0,9661 bis 0,9730, α_D[3]) 5°27′ bis 6°12′. Öl aus trocknen Früchten: $d_{4°}$ 0,9581, α_D[3]) 8°9′.

Nach M. Delépine[4]) enthält das französische Seefenchelöl d-Pinen (Terpinhydrat, Smp. 116°; Pinenchlorhydrat, Smp. 130°), Dipenten (Nitrolpiperidin, Smp. 152°) und p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 157°; p-Toluylsäure, Smp. 177°).

In dem von 210 bis 214° siedenden Anteil fand Delépine Thymolmethyläther, einen Körper, den man bisher ebensowenig wie andre Äther des Thymols in ätherischen Ölen beobachtet hatte, während die des Carvacrols häufig vorkommen. Durch Behandlung dieses Methyläthers mit Bromwasserstoffsäure

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20**, II. (1911), 481; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 422.

[2]) Bull. Sciences pharmacol. **16** (1909), 132; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1566. — Ältere Literatur: G. Lavini u. H. Herouard, Mem. della Reale Acc. delle Scienze di Torino **25**, 13; Journ. de Pharm. et Chim. IV. **3** (1866), 324.

[3]) Das Vorzeichen (+ oder —) fehlt im Original.

[4]) Compt. rend. **150** (1910), 1061. — Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 468.

in eisessigsaurer Lösung erhielt er Thymol. Außerdem enthält diese Fraktion noch geringe Mengen andrer Körper, so Phenole, eine hochmolekulare Fettsäure und einen nach Rosen riechenden Alkohol, doch mußte der kleinen Quantität wegen auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden.

Als wichtigsten Bestandteil des Öls konnte Delépine[1]) Dillapiol nachweisen, das folgende Konstanten zeigte: Sdp. 294 bis 295° (korr.) unter geringer Zersetzung, 157 bis 158° (korr. bei 13 mm Druck), $d_{4°}^{18°}$ 1,1644, $n_{D25°}$ 1,52778, Mol.-Refr. gef. 59,20, ber. 58,28. Zur näheren Charakterisierung stellte er die bei 110° schmelzende Tribromverbindung, $C_{12}H_{13}BrO_4Br_2$, dar und außerdem führte er das Dillapiol durch Behandlung mit Natriumäthylat in das bei 44° schmelzende Dillisoapiol über. Aus dieser Verbindung erhielt der Autor durch Oxydation mit Jod und Mercurioxyd Dimethoxy-2,3-methylendioxy-4,5-hydratropaaldehyd, $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3)CHO$, eine bei 189° (17 mm Druck) siedende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: $d_{4°}^{17°}$ 1,2407, $n_{D25°}$ 1,53191, Mol.-Refr. gef. 59,79, ber. 58,96, Smp. des Oxims 102°, des Semicarbazons 148°. Durch Oxydation mit Silberoxyd entstand die zugehörige Säure $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ vom Smp. 119°.

Da das Öl 40 bis 60 % Dillapiol enthält, hat man in ihm ein billiges und ausgiebiges Ausgangsmaterial für die Darstellung des bisher schwer zugänglichen Dillapiols.

Die physiologische Wirkung des Öls hat J. Chevalier[2]) studiert.

ITALIENISCHES SEEFENCHELÖL.

Eine andre Zusammensetzung als das französische hat das italienische Seefenchelöl, das von L. Francesconi und E. Sernagiotto[3]) untersucht worden ist. Das von der Insel Sardinien stammende, durch Destillation der ganzen Pflanze gewonnene Öl war rötlichgelb, roch petersilienartig und reagierte schwach sauer. Die Ausbeute (aus frischem Kraut?) betrug 0,16 %: $d_{20°}$ 0,9816, $[\alpha]_D + 3,18°$, n_D 1,4978, V. Z. 6,5, E. Z. nach Actlg. 11,24. Bei

[1]) Compt. rend. **149** (1909), 215. — Vgl. auch F. Borde, Etude pharmacognosique du Crithmum maritimum L. Lons-le-Saunier 1910.

[2]) Compt. rend. des séances de la Soc. de Biologie **68** (1910), 306; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 111.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22**, I. (1913), 231, 312, 382; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1685, 1686, 1687.

langsamer Wasserdampfdestillation wurden ein leichtflüchtiger (d 0,8611) und ein schwerflüchtiger (d 1,1463) Anteil erhalten. Aus dem weniger flüchtigen Anteil schied sich beim Abkühlen ein Paraffin vom Smp. 63° aus. Der Rest bestand aus Dillapiol. Der flüchtige Anteil enthielt, nach den optischen Konstanten zu urteilen, in der Hauptsache monocyclische Terpene mit zwei Doppelbindungen. Das Öl der Blätter war am reichsten an diesen Bestandteilen.

Die flüchtigsten Fraktionen lieferten bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid in essigsaurer Lösung das Nitrosochlorid des β-Phellandrens, wie durch seine Überführung in $\Delta^{1,5}$-Dihydrocuminaldehyd bewiesen wurde. Das β-Phellandren findet sich nur in den ersten Fraktionen.

In den höher siedenden, inaktiven Anteilen, besonders in denen vom Sdp. 113 bis 115° (30 mm), kommt ein noch unbekanntes Terpen vor, das die Autoren Crithmen nennen. Es zeigt die folgenden Eigenschaften: Sdp. 178 bis 180° (759 mm), $d_{12°}$ 0,8679, n_D 1,4806. Es gibt ein α-Nitrosochlorid vom Smp. 101 bis 102° und ein β-Nitrosochlorid vom Smp. 103 bis 104°. Ein festes Tetrabromid wurde nicht erhalten. Das Nitrolpiperidid schmilzt bei 138°, das Nitrolbenzylamin bei 103 bis 104°. Ferner liefert das Crithmen ein Nitrosit (Smp. 89 bis 90°) und ein Nitrosat (Smp. 104 bis 105°). Bei der Zersetzung des Crithmennitrosochlorids mit alkoholischer Kalilauge resultierte je nach den Versuchsbedingungen eine chlorfreie, stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 131° und ein stickstoffhaltiger Körper vom Smp. 53 bis 54°. Durch die Bildung von trans-Terpinendichlorhydrat (Smp. 52°) beim Einleiten von Salzsäuregas in die essigsaure Lösung erwies sich das Crithmen als ein Derivat des p-Cymols. Da es inaktiv und auch keine Racemverbindung ist, erscheint die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Crithmenmolekül ausgeschlossen. Auf Grund des Vergleichs des Crithmens und seiner Derivate mit den übrigen Terpenen kommen Francesconi und Sernagiotto zu dem Schluß, daß das Crithmen ein $\Delta^{1(7),4(8)}$-p-Menthadien von obenstehender Formel ist.

$C:CH_2$
H_2C CH_2
H_2C CH_2
$C:C(CH_3)_2$

Crithmen.

p-Cymol kommt gleichfalls im sardinischen Seefenchelöl vor.

710. Fenchelöl.

Oleum Foeniculi. — Essence de Fenouil. — Oil of Fennel.

Herkunft. Der Fenchel, *Foeniculum vulgare* G. (*F. capillaceum* Gilibert; *Anethum Foeniculum* L.), ist eine stattliche Doldenpflanze, die teils ihrer eßbaren Wurzel, hauptsächlich aber ihrer vielfach verwendeten Früchte wegen in Deutschland (Umgegend von Lützen), Mähren, Galizien, der Bukowina, der Moldau, in Rumänien, Bessarabien, Podolien und Mazedonien, in Frankreich und Italien, in Indien und Japan und vielen andern Ländern angebaut wird. Das Gebiet, das die Hauptmenge des für die Öldestillation dienenden Fenchels liefert, umfaßt die aneinander stoßenden Grenzdistrikte von Galizien, der Bukowina, der Moldau, von Bessarabien und Podolien. Die Verladestation für die rumänischen und südrussischen Distrikte ist Nowo-Seliza am Pruth, für das südliche Galizien Skala am Zbrucz, einem Nebenfluß des Dnjester. Die Früchte des in den einzelnen Ländern erzeugten Fenchels zeigen nicht nur in ihrem Äußeren[1]), in Bau[2]), Größe und Farbe starke Abweichungen, sondern auch in der Zusammensetzung der aus ihnen hergestellten Öle so große Verschiedenheiten, wie es wohl kaum bei den Varietäten einer andern Pflanze der Fall ist.

Das Öl des Lützener, des rumänischen, galizischen, mährischen und japanischen Fenchels ist durch das bitter schmeckende Fenchon ausgezeichnet, das mit dem Anethol zusammen den charakteristischen Fenchelgeruch erzeugt. Fenchon fehlt im süßen oder römischen (französischen) und im mazedonischen Fenchel, Anethol hingegen ist im wildwachsenden Bitterfenchel gar nicht oder nur spurenweise vertreten.

In den einzelnen Fenchelölen finden wir die verschiedensten Terpene. Lützener Fenchelöl enthält Pinen und Dipenten, wilder Bitterfenchel Phellandren und mazedonischer Fenchel endlich Limonen. Hieraus geht hervor, daß unter dem Namen Fenchelöl Öle von ganz verschiedenen Eigenschaften verstanden werden.

---

[1]) Die Beschreibung und Abbildung der einzelnen Fenchelsorten des Handels gibt J. C. Umney: The commercial varieties of fennel and their essential oils. Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 225.

[2]) Vgl. C. Hartwich u. A. Jama, Beiträge zur Kenntnis des Fenchels. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 396.

Im folgenden soll als „Fenchelöl" das gewöhnliche Fenchelöl des Handels, oder *Oleum Foeniculi* des deutschen Arzneibuchs, wie es durch Destillation des Lützener, rumänischen, mährischen und galizischen Fenchels gewonnen wird, bezeichnet werden.

Gewinnung. Die Ausbeute hängt hauptsächlich von dem Reinheitsgrad der Früchte ab. Sie wird besonders durch die meist absichtlich beigemengten Erdteile, die beim galizischen Fenchel manchmal bis über 30 % betragen, beeinflußt. Die als Verfälschungen von C. Hartwich und A. Jama[1]) genannten Früchte von *Meum athamanticum* Jacq. dürften im Großhandel nicht vorkommen.

Bei der Destillation der zerquetschten Früchte werden aus den hauptsächlichsten Sorten die folgenden Ausbeuten erhalten:

1. Sächsischer Fenchel (Lützen)	Ausbeute	4,4 bis 5,5 %
2. Galizischer „ . . .	„	4 bis 6 %
3. Mährischer „ . . .	„	4 %
4. Rumänischer „ . . .	„	4,6 %

Die Destillationsrückstände, die ein wertvolles Viehfutter (vgl. unter Kümmelöl S. 350) geben, enthalten nach dem Trocknen 14 bis 22 % Protein und 12 bis 18,5 % Fett[2]).

Eigenschaften. Fenchelöl bildet bei mittlerer Temperatur eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem eigentümlichen Fenchelgeruch und zuerst bitterem, campherartigem, hintennach süßem Geschmack. $d_{15°}$ 0,965 bis 0,977; $\alpha_D + 11$ bis $+20°$, selten bis $+24°$; $n_{D20°}$ 1,528 bis 1,538; der Erstarrungspunkt eines guten Fenchelöls, der in der auf S. 581 des I. Bandes beschriebenen Weise bestimmt wird, liegt nicht unter $+5°$ (wenn auf $+3°$ unterkühlt wird) und steigt hinauf bis $+10°$, bei geringeren Qualitäten kann man einen Erstp. von $+3°$ als untere Grenze ansehen; löslich in 5 bis 8 Vol. 80 %igen (event. geringe Trübung) und in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der am längsten bekannte Bestandteil des Fenchelöls ist das in der Kälte auskristallisierende Anethol[3])

---

[1]) *Ibidem* 403.

[2]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 36. — F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. 55 (1907), 953.

[3]) Näheres findet sich bei der Geschichte des Fenchelöls im I. Bd., S. 185

(s. Bd. I, S. 495). Gute Öle enthalten von diesem Körper etwa 50 bis 60 %. Charakteristisch für das Öl ist eine zweite, sich in der Fraktion 190 bis 192° findende, intensiv bitter und campherartig schmeckende Verbindung[1]). Sie ist nach den Untersuchungen von O. Wallach und F. Hartmann[2]) ein Keton, das zuerst Fenchol, später Fenchon genannt wurde. Seine Eigenschaften und Verbindungen sind im I. Band auf S. 476 beschrieben.

Von Terpenen sind im gewöhnlichen Fenchelöl d-Pinen, Camphen, α-Phellandren und Dipenten enthalten. Pinen wurde in der von 157 bis 160° siedenden Fraktion ($\alpha_D + 41°58'$) durch Überführung in Pinennitrosochlorid und Pinennitrolbenzylamin vom Smp. 122° als solches erkannt[1])[3]).

Eine ähnlich siedende Fraktion diente zum Nachweis von Camphen[3]). Bei der Hydratation mittels Eisessig-Schwefelsäure entstand ein gelbliches Öl vom Geruch des Isobornylacetats, das bei 12 mm Druck zwischen 62 und 108° überging (Hauptmenge bei 65°). Durch Verseifung der über 95° übergehenden Ölanteile mit alkoholischem Kali und Behandeln des Verseifungsproduktes mit Wasserdampf wurde eine farblose Kristallmasse gewonnen, die den Geruch des Isoborneols besaß und nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 208 bis 208,5° schmolz. Höher war der Schmelzpunkt des Isoborneols nicht zu bringen.

Phellandren[3]) wurde in einer Fraktion von folgenden Konstanten aufgefunden: $d_{15,5°}$ 0,8733, $\alpha_D + 34°34'$, $n_{D22,0°}$ 1,47186, Sdp. 49,2 bis 55° (7 mm Druck).

Das in ziemlich schlechter Ausbeute erhaltene Rohnitrit des Phellandrens wurde durch Verreiben mit einem kalten Gemisch von Methylalkohol und Äther von den gröbsten Verunreinigungen befreit und aus Essigester umkristallisiert. Mehrmalige Wiederholung der Kristallisation führte zu dem α-Nitrit des α-Phellandrens, das in feinen farblosen Nädelchen vom Smp. 114° (langsam erhitzt) bzw. 119° (schnell erhitzt) in annähernd reinem Zustande erhalten wurde. Für die spezifische Drehung dieses Nitrits in Chloroformlösung wurde $[\alpha]_D - 133,4°$ ermittelt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 20.

[2]) Liebigs Annalen **259** (1890), 324 und **263** (1891), 129.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 28.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisation des α-Nitrits wurde durch Ausfällen mit 60 %igem Alkohol und Lösen in Essigester nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation das β-Nitrit des α-Phellandrens vom Smp. 103 bis 104° in sternförmig gruppierten, verfilzten Nädelchen in wenig reinem Zustand erhalten. Immerhin ließ sich feststellen, daß der Charakter der spezifischen Drehung dieses Nitrits (in Chloroformlösung) positiv war (gefunden $[\alpha]_D + 16{,}3°$).

Der nach zehnmaligem Fraktionieren bei 180° siedende Teil gab beim Durchschütteln mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung Dipentendibromhydrat vom Smp. 94°, beim Bromieren das bei 123 bis 124° schmelzende Dipententetrabromid[1][2]).

Cymol, dessen Anwesenheit von E. Tardy[3]) ohne hinreichende Beweise behauptet worden ist, ist, wie Schimmel & Co.[4]) nachgewiesen haben, kein Bestandteil des Fenchelöls.

Die Fraktion, die Cymol hätte enthalten müssen (Sdp. 176,2 bis 180,5° [762 mm Druck]; $\alpha_D + 23° 56'$), wurde mit kalter 1 %iger Permanganatlösung oxydiert. Um gleichzeitig vorhandenes Fenchon, das sich auf diese Weise nicht wegoxydieren läßt, aus der Fraktion zu entfernen, wurde dieses in das Oxim vom Smp. 161° übergeführt, worauf die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampfdestillation vom Fenchonoxim getrennt wurden. Das dabei übergehende gelbliche Öl wurde dann in der Kälte mit 1 %iger Permanganatlösung weiter oxydiert, wobei seine optische Rechtsdrehung allmählich geringer wurde. Es blieben schließlich von 76 g Öl nur noch 2,5 g übrig mit einem Drehungswinkel, α_D, von $+ 12° 10'$. Diese letzten Ölanteile wurden mit einer Lösung von 5,04 g Kaliumpermanganat in 140 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation lieferte aber weder die für das p-Cymol charakteristische p-Oxyisopropylbenzoësäure noch Terephthalsäure. Nur eine ganz geringe Menge eines braungelben Öls, das sich nicht näher charakterisieren ließ, wurde bei dieser Reaktion erhalten. p-Cymol ist demnach im Fenchelöl nicht vorhanden.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 20.

[2]) *Ibidem* April **1906**, 28.

[3]) Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 660.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 29.

Nach Tardy[1]) enthält Fenchelöl noch Methylchavicol (Sdp. 213 bis 215°; Anissäure, Umwandlung in kristallisierbares Anethol) und Anisketon[2]). Dieses hat nach Tardy die Formel

$$C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{CH_2-CO-CH_3}$$

; es siedet bei 260 bis 265°, gibt mit Bisulfit eine feste Verbindung und liefert bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 182°.

Im Vorlauf des Fenchelöls finden sich Aldehyde und Spuren eines basischen Bestandteils, der unangenehm pyridinartig riecht, eine schwache Pyrrolreaktion gibt und ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz liefert[3]).

Die in jedem anetholhaltigen Öle vorhandenen Oxydationsprodukte des Anethols, Anisaldehyd und Anissäure, sind auch im Fenchelöl aufgefunden worden.

Prüfung. Man hat besonders auf Öle zu achten, denen durch Fraktionieren oder Ausfrieren ein Teil ihres Anethols entzogen worden ist. Der Erstarrungspunkt solcher Öle liegt dann unter +3°, was als niedrigst zulässige Grenze anzusehen ist. Alkoholzusatz, der manchmal beobachtet wurde, macht sich durch Erniedrigung des spezifischen Gewichts bemerkbar, ebenso Beimischung von Terpentinöl.

Zwei Öle, die durch Ausfrieren zum größten Teil von Anethol befreit waren, zeigten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9543 und 0,9381, α_D +26° 33′ und +24° 45′, $n_{D20°}$ 1,50939 und 1,50930, Erstp. —15° und —5,5°.

Sogenanntes leichtes Fenchelöl, oder Fenchelöl-Vorlauf, d. h. Öl, das durch Ausfrieren und Fraktionieren vom Anethol befreit ist, verhält sich etwa folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,884 bis 0,955, α_D +42 bis +51°; löslich in 1 bis 7 Vol. u. mehr 80 %igen Alkohols. Je fenchonreicher ein solches Öl ist, umso schwerer ist es und umso stärker dreht es.

Um die Veränderungen im Erstarrungspunkt festzustellen, die durch steigenden Anetholgehalt bewirkt werden, wurde ein Öl mit 5, 10, 15 und 20 % Anethol versetzt.

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Siehe auch unter Anisöl, S. 368.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 29.

				Differenz
Fenchelöl	abgekühlt auf $+3°$,	Erstp. 5,25°[1])		
„ $+5$ % Anethol	„ „ $+3°$,	„ 6,1°		0,85°
„ $+10$ % „	„ „ $+3°$,	„ 6,6°		1,35°
„ $+15$ % „	„ „ $+3°$,	„ 7,4°		2,15°
„ $+20$ % „	„ „ $+3°$,	„ 8,0°		2,75°

Bei der Beurteilung eines Fenchelöls ist dessen Alter und die Art der Aufbewahrung zu berücksichtigen, da die Oxydations- und Polymerisationserscheinungen[2]) nicht unbedeutende Veränderungen, besonders im spez. Gewicht und Erstarrungspunkt (analog denen, die bei Anisöl auf S. 367 beschrieben sind) zur Folge haben.

Die nachstehend beschriebenen Fenchelöle haben mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse.

ÖL AUS SÜSSEM ODER RÖMISCHEM FENCHEL.

Die früher als *Foeniculum dulce* DC. unterschiedene, in Südfrankreich angebaute Varietät des Fenchels gibt bei der Destillation 2 bis 3 % Öl, das sich durch hohen Anetholgehalt und durch das Fehlen von Fenchon auszeichnet. $d_{15°}$ 0,976 bis 0,980[3]); $\alpha_D + 5°$ bis $+16°30'$[3]); Erstp. $+10$ bis $+14{,}5°$.

ÖL AUS MAZEDONISCHEM FENCHEL.

Das mazedonische Fenchelöl ist dem Öl aus süßem Fenchel sehr ähnlich. Es hat einen rein süßen Geschmack und hohen Anetholgehalt. Ausbeute 1,7 bis 3,8 %. $d_{15°}$ 0,970 bis 0,980; $\alpha_D + 5$ bis $+12°$; Erstp. $+7$ bis $+12°$.

Fenchon fehlt im mazedonischen Fenchelöl vollständig. Die Terpene sieden von 170 bis 180°. Die von 170 bis 175° übergehende Fraktion ($\alpha_D + 57°53'$) gab mit Eisessig und Natriumnitrit eine schwache, aber deutliche Phellandrenreaktion. Der von 175 bis 180° siedende Teil ($\alpha_D + 64°33'$) lieferte nach dem Bromieren das bei 104 bis 105° schmelzende Limonentetrabromid. Demnach enthält das Öl d-Phellandren und d-Limonen[4]).

---

[1]) Dasselbe Öl auf etwa $-0{,}5°$ abgekühlt, erstarrte bei ca. 4,5°.

[2]) Vgl. hierüber Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38 und Oktober 1908, 57.

[3]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 226.

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Öl aus dem wildwachsenden Bitterfenchel.

Der in Frankreich, Spanien und Algerien wildwachsende Bitterfenchel gibt bei der Destillation etwa 4 % ätherisches Öl. d_{15° 0,905 bis 0,925; α_D + 40 bis + 68°.

Den Hauptbestandteil des Bitterfenchelöls bildet ein von A. Cahours[1]) entdecktes, von N. Bunge[2]) näher untersuchtes Terpen, in dem O. Wallach[3]) d-α-Phellandren erkannte. Die höher siedenden Fraktionen schmecken schwach bitter und scheinen demnach etwas Fenchon zu enthalten. Anethol ist entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge vorhanden.

E. Tardy[4]) hat im französischen Bitterfenchelöl eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 213° aufgefunden; er spricht die Vermutung aus, daß dies ein cumarinähnlicher Körper sein könne, der durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Anis- und Essigsäure sich gebildet habe. Wahrscheinlich handelt es sich hier aber um das im belichteten Anisöl (s. S. 367) gefundene, bei 214 bis 215° schmelzende Di-p-methoxystilben.

Beim Fraktionieren einer größeren Menge französischen Bitterfenchelöls beobachteten Schimmel & Co.[5]), daß sich in den höheren Fraktionen sowie auch im Destillationsrückstand feine Kriställchen ausschieden, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther von anhaftendem Öl leicht befreit werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhielten sie den Körper in faßt rein weißen, breiten Nadeln, aus Alkohol dagegen in gezähnten, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 164 bis 165°.

Öl aus chinesischem Fenchel.

L. Rosenthaler[6]), der die Früchte des chinesischen Fenchels ausführlich beschreibt, erhielt bei deren Destillation 3,34 % Öl, über das nähere Angaben nicht gemacht werden.

---

[1]) Liebigs Annalen **41** (1842), 74.

[2]) Zeitschr. f. Chemie **5** (1869), 579.

[3]) Liebigs Annalen **239** (1887), 40.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 661.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 13.

[6]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **23** (1913), 576.

ÖL AUS INDISCHEM FENCHEL.

Destilliert aus der als *Foeniculum Panmorium* DC. unterschiedenen indischen Abart des Fenchels. Ausbeute 0,72[1]) bis 1,2 %. $d_{15°}$ 0,968[1]) bis 0,973; $\alpha_D + 21°$[1]); Smp. + 8,2°[1]). Es enthält Fenchon und Anethol.

ÖL AUS JAPANISCHEM FENCHEL.

Der japanische Fenchel ist durch seine sehr kleinen Früchte, die im Handel auch wohl als japanischer Anis bezeichnet werden, erkennbar. Das Öl ist dem deutschen Fenchelöl sehr ähnlich. Ausbeute 1,8 bis 2,7 %[2]); $d_{15°}$ 0,968 bis 0,976; $\alpha_D + 10°$[3]) bis + 16°; Erstarrungspunkt + 9°. Bestandteile des japanischen Fenchelöls sind Fenchon und Anethol.

ÖL AUS SIZILIANISCHEM ESELS-FENCHEL.

Die Früchte des scharf schmeckenden Esels-Fenchels, *Foeniculum piperitum* DC. *(„Finocchio d'asino")*, der in Süditalien als Gewürz benutzt wird, geben bei der Destillation eine Ausbeute von 2,9 %. Das spez. Gewicht des Öls ist 0,951. Es kann nur Spuren von Anethol enthalten, denn bei Abkühlung auf — 5° fand noch keine Anetholausscheidung statt.

ÖL AUS KLEINASIATISCHEM FENCHEL[4]).

Ausbeute 0,75 %; $d_{15°}$ 0,987.

ÖL AUS SYRISCHEM FENCHEL[4]).

Ausbeute 1,6 %; $d_{15°}$ 0,972.

ÖL AUS PERSISCHEM FENCHEL.

Ausbeute 1,7[5]) bis 1,9 %[6]); $d_{15°}$ 0,976[6]) bis 0,977[5]); $\alpha_D + 7°$[6]) bis + 14°[5]); Erstp. etwa + 11°.

ÖL AUS RUSSISCHEM FENCHEL[5]).

Ausbeute 4,8 %; $d_{15°}$ 0,967; $\alpha_D + 23°$; Smp. + 4,4°.

---

[1]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 226.
[2]) J. C. Umney, *ibidem* 57 (1896), 91.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 46.
[4]) *Ibidem* April 1897, Tabelle im Anhang, Seite 20.
[5]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 226.
[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

ÖL AUS ALGERISCHEM FENCHEL.

Ein von E. Tardy[1]) untersuchtes Öl aus algerischem Bitterfenchel hatte die Konstanten: d_{0° 0,991, α_D + 62° 16′. Als Bestandteile wurden nachgewiesen: Pinen, Phellandren (Nitrit, Smp. 102°), Fenchon, Methylchavicol, Anethol, ein Sesquiterpen und in geringer Menge ein Körper $C_{10}H_{14}O_2$, der wahrscheinlich Thymohydrochinon ist. Er schmilzt bei 138 bis 140°, löst sich leicht in heißer Kalilauge auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die so erhaltenen Kristalle schmelzen bei 184°. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht aus ihm ein Körper vom Schmelzpunkt 45°. Hieraus schließt Tardy, daß die Substanz aus Fenchelöl mit Thymohydrochinon identisch sei. Dieses schmilzt bei 145° und liefert durch Oxydation Thymochinon vom Smp. 48°. Die mit heißer Kalilauge erhaltenen Kristalle entsprechen dem Oxythymochinon, welches entsteht, wenn man Monobromthymochinon mit Kalilauge behandelt; es schmilzt bei 187°.

711. Fenchelkrautöl.

Als Eigenschaften eines von Carthaus in Java destillierten Fenchelkrautöls (Stengel und Blätter von *Foeniculum capillaceum* Gilibert) sind im Buitenzorger Jahresbericht von 1906[2]) angegeben: d_{26° 0,970, α_{D26° + 4° 50′, Erstp. + 12,8°. Das Öl siedete in der Hauptsache zwischen 227 und 235°.

Bei mehreren Ölen derselben Herkunft wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) festgestellt: d_{15° 0,970 bis 0,984, α_D + 5° 34′ bis + 21° 40′, Erstp. + 4° bis + 16,2°. Die Zusammensetzung des javanischen Fenchelkrautöls scheint ganz der des Fenchelsamenöls des Handels zu entsprechen.

Ein auf der normannischen Insel Jersey aus Fenchelkraut von *Foeniculum capillaceum* Gilibert destilliertes Öl[4]) bildete eine farblose Flüssigkeit von esdragonartigem Geruch, die sich in 5 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols mit leichter Trübung

---

[1]) Etude analytique sur quelques essences du genre anisique. Thèse, Paris 1902, S. 23.

[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 45.

[3]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 57.

[4]) *Ibidem* April 1913, 108.

löste; $d_{15°}$ 0,9561; α_D +16°40'. Anethol war nur in sehr geringer Menge vorhanden, dagegen war, nach dem Geruch zu urteilen, Methylchavicol ein wesentlicher Bestandteil des Öls.

712. Wasserfenchelöl.

Oleum Phellandrii Aquatici. — Essence de Fenouil d'Eau. — Oil of Water Fennel.

Herkunft und Eigenschaften. Die Früchte des Wasserfenchels, *Oenanthe Phellandrium* Lam. (*Oenanthe aquatica* Lam.; *Phellandrium aquaticum* L.), enthalten 1 bis 2,5 % ätherisches Öl. Wasserfenchelöl ist eine anfangs farblose bis weingelbe, später dunkler werdende Flüssigkeit von starkem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack; $d_{15°}$ 0,85 bis 0,89; α_D + 12°42' bis + 19°; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,495. Es beginnt bei etwa 170° zu sieden, und bis 172° gehen 50 bis 60 % über; beim weiteren Verlauf der Destillation steigt das Thermometer allmählich auf 300° und schließlich bleibt ein schwarzes Harz im Kolben zurück[1]). H. Haensel[2]) beobachtete bei der Destillation des Wasserfenchels die Abscheidung einer geringen Menge schweren Öls auf dem Boden der Florentiner Flasche.

Zusammensetzung. Wie aus einer von L. Pesci[3]) ausgeführten Untersuchung hervorgeht, besteht das Öl zu 80 % aus einem durch ein bei 103° schmelzendes Nitrit gekennzeichneten Terpen, das von der Pflanze, die das Öl geliefert hatte, den Namen Phellandren erhielt. Später wurde gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, von denen die im Wasserfenchelöl enthaltene als d-β-Phellandren bezeichnet wird. (Eigenschaften und Verbindungen s. Bd. I, S. 338.)

J. Kondakow und J. Schindelmeiser[4]) fanden bei der Untersuchung der aus dem β-Phellandren des Wasserfenchelöls erhaltenen Chloride auch Pinenchlorhydrat, dessen Entstehung möglicherweise auf ursprünglich in dem Öl enthaltenes Pinen zurückzuführen ist, und O. Wallach[5]) hält das Vorkommen von Sabinen im Wasserfenchelöl nicht für ausgeschlossen.

---

[1]) C. Bauer, Über das ätherische Öl von *Phellandrium aquaticum*. Inaug.-Dissertat. Freiburg 1885.

[2]) Pharm. Ztg. 43 (1898), 760.

[3]) Gazz. chim. ital. 16 (1886), 225.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 75 (1907), 141.

[5]) Terpene und Campher. II. Aufl. Leipzig 1914, S. 485. Anm.

In den höher als Phellandren siedenden Fraktionen findet sich ein im Geruch lebhaft an Cuminaldehyd erinnernder Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, das Phellandral, der von Schimmel & Co.[1]) entdeckt worden ist. Seine Konstitutionsformel sowie seine Verbindungen und Eigenschaften sind in Bd. I, S. 449 aufgeführt.

Aus den nicht mit Bisulfit reagierenden Anteilen konnte durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung ein „Androl" genannter[1]) Alkohol von folgenden physikalischen Eigenschaften isoliert werden: Sdp. 197 bis 198°, $d_{15°}$ 0,858, $\alpha_D -7°10'$, $n_{D20°}$ 1,44991. Er besitzt den charakteristischen Geruch des Wasserfenchelöls in hohem Maße und scheint dessen Hauptträger zu sein. Mit Carbanil wurde ein Phenylurethan erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 42 bis 43° schmolz, und nach dessen Elementaranalyse dem Androl wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{20}O$ zukommt. Bei der Oxydation dieses Alkohols konnten weder Aldehyde noch Ketone isoliert werden.

Aus den um 230° siedenden Anteilen ließ sich mit Phthalsäureanhydrid ein rosenartig riechender Alkohol isolieren, der ein Diphenylurethan vom Smp. 87 bis 90° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol) lieferte. Die Menge war für eine nähere Untersuchung zu gering.

713. Öl von Oenanthe crocata.

Aus der in England häufigen, außerordentlich giftigen Umbellifere *Oenanthe crocata* L. hat F. Tutin[2]) ein alkoholisches Extrakt gewonnen, das bei der Destillation mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 0,1 %, berechnet auf trocknes Kraut, ein blaßgelbes, nicht angenehm riechendes ätherisches Öl lieferte von den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9381, Drehung $+1°16'$ im 2,5 cm-Rohr. Es siedete bei 100 bis 200° (100 mm), der größte Teil ging zwischen 180 und 200° über. In dem Öl wurde Furfurol nachgewiesen.

714. Hundspetersilienöl.

Das Kraut der Hundspetersilie, *Aethusa Cynapium* L., haben F. B. Power und F. Tutin[3]) im lufttrockenen Zustand mit Alkohol

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 91; Oktober **1905**, 71.
[2]) Pharmaceutical Journ. **87** (1911), 296.
[3]) Journ. Soc. chem. Industry **24** (1905), 938.

extrahiert und das erhaltene Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert. Das ätherische Öl (0,015 % vom Gewicht des frischen Krauts) war anfangs farblos, nahm aber bald eine dunkelbraune Farbe an und hatte einen unangenehmen Geruch. Im Destillationswasser ließ sich Ameisensäure nachweisen. Der Destillationsrückstand (0,8 % des Gewichts der frischen Pflanze) löste sich zum Teil in Petroläther. Nach dem Verseifen des gelösten Anteils ließen sich daraus Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ (Smp. 74°) und ein Alkohol (Smp. 140 bis 141°; $[\alpha]_D - 35,7°$), isomer mit Phytosterol $C_{26}H_{44}O$, oder ein niederes Homologes isolieren. Die Verseifungslauge enthielt Ameisensäure und Buttersäure. Der in Petroläther unlösliche Anteil lieferte bei der Kalischmelze Ameisensäure, Buttersäure und Protokatechusäure.

715. Bärwurzöl.

WURZELÖL.

Die trockenen Wurzeln der Bärwurz, *Meum athamanticum* Jacq., gaben bei einer Destillation 0,67 % eines dunkelgelben, im Geruch dem Liebstocköl ungemein ähnlichen, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen oder festen Öls. $d_{21°}$ 0,999 und $d_{30°}$ 0,8971. Bei 170° beginnt es zu sieden, oberhalb 300° gehen grünblau gefärbte, sellerieartig riechende Anteile über. Bei der Destillation im Glaskolben verharzt etwa die Hälfte des Öls[1]).

KRAUTÖL.

In der Umgebung von St. Andreasberg im Harz gesammeltes Kraut derselben Pflanze lieferte bei der Destillation 0,88 % eines dunkelrotbraunen Öls von sellerieartigem Geruch[2]). Es löste sich in 3 Vol. 90 %igen Alkohols; $d_{15°}$ 0,9053; $n_{D20°}$ 1,50327; S. Z. 8,8; E. Z. 63,1. Die Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Aus dem Öl schieden sich weiße Kristalle ab, die zunächst bei 83 bis 84° und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolzen und die vielleicht mit Guajol identisch sind.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 43.

[2]) *Ibidem* April 1913, 108.

716. Silauöl.

Die Früchte[1]) der in Deutschland wildwachsenden Umbellifere *Silaus pratensis* Besser geben bei der Destillation 1,4 % Öl, das im Geruch lebhaft an Esdragon erinnert. Es scheidet in der Kälte ein Stearopten in Gestalt feiner Nädelchen ab. d_{15° 0,982; $\alpha_D + 0° 7'$; V. Z. 20,8.

717. Liebstockwurzelöl.

Oleum Levistici. — Essence de Livèche. — Oil of Lovage.

Herkunft. Alle Teile der als Arzneigewächs angebauten Liebstockpflanze, *Levisticum officinale* Koch (*Angelica Levisticum* Baillon; *Ligusticum Levisticum* L.), riechen stark aromatisch und enthalten ätherisches Öl. Früher wurde nur das der Wurzel dargestellt, neuerdings wird aber auch das der Früchte und des Krautes gewonnen.

Gewinnung. Die aromatisch riechenden Wurzeln des Liebstocks geben bei der Destillation mit Wasserdampf, wenn ganz frisch 0,1 bis 0,2, halbwelk 0,3 bis 0,6, trocken 0,6 bis 1 % Öl, dessen Geruch dem des Angelicaöls ähnelt. Je nachdem frische oder getrocknete Wurzel destilliert wird, erhält man gelbe oder braune Öle, die zwar im spezifischen Gewicht nur geringe Unterschiede aufweisen, bei der Destillation aber ein verschiedenes Verhalten zeigen[2]). Wird trockne Liebstockwurzel destilliert, so erscheint mit dem Öl von Beginn der Destillation an, besonders aber gegen deren Ende, eine gelbe, klebrige, harzige Masse, die sich zum Teil im Ausflußrohr der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Öl gelöst bleibt. Bei der Destillation von grüner Wurzel ist von diesem Harz kaum etwas zu merken. Ist die Wurzel ganz frisch geerntet, so tritt dieser Harzbelag überhaupt nicht auf. Wird ein aus grüner Wurzel erhaltenes Öl rektifiziert, so ist fast das ganze Öl flüchtig; Öl aus trockner Wurzel hinterläßt dagegen große Mengen von Harz.

Eigenschaften. d_{15° 1,00 bis 1,049; α_D inaktiv oder schwach rechts (bis $+6°$)[3]); n_{D20° 1,539 bis 1,552; löslich in 2 bis 3,5 Vol.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

[2]) *Ibidem* April 1895, 9.

[3]) F. A. Flückiger (Pharmakognosie III. Aufl., S. 460) fand ein Öl, dessen Herkunft nicht angegeben ist, linksdrehend.

80 %igen Alkohols, klar oder mit geringer Trübung. S. Z. 2 bis 10; E. Z. 175 bis 230; E. Z. nach Actlg. (1 Bestimmung) 227,8[1]). Die hohe E. Z. des Liebstockwurzelöls scheint nicht durch einen Ester, sondern durch eine lactonartige Verbindung, über die aber noch nichts bekannt ist, verursacht zu werden.

Zusammensetzung. Destilliert man das durch alkoholisches Kali verseifte Öl mit Wasserdampf und unterwirft es dann der fraktionierten Destillation im Vakuum, so erhält man nach R. Braun[2]) eine bei 176° (Luftdruck) siedende Fraktion ($d_{15°}$ 0,8534; α_D +5°) von der Zusammensetzung eines Terpens. Als Hauptfraktion isolierten Schimmel & Co.[3]) eine zwischen 107 und 115° (15 mm) siedende Flüssigkeit, aus der sich ein bei gewöhnlichem Luftdruck von 217 bis 218° siedender Teil absondern ließ, der beim Abkühlen kristallinisch erstarrte und alle Eigenschaften des festen d-α-Terpineols zeigte; α_D (im überschmolzenen Zustand) +79° 18′ bei 22° (Terpinylphenylurethan, Smp. 112°; Terpineolnitrolpiperidin, Smp. 151 bis 152°). Das aus dem Terpineol dargestellte Dijodhydrat schmolz bei 77 bis 78°.

718. Öl der Liebstockfrüchte.

Die Früchte des Liebstocks geben bei der Destillation 0,8 bis 1,1 % eines dem Destillat aus den Wurzeln ähnlichen Öls. $d_{15°}$ 0,935 bis 0,936; α_D +11° 10′ (1 Bestimmung); $n_{D20°}$ 1,51308. S. Z. 2,8; E. Z. 125,2; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

719. Liebstockkrautöl.

Frisches Kraut und Blütenschäfte des Liebstocks geben 0,05 bis 0,15 % Öl, das im Geruch dem der Wurzel ähnlich ist.

$d_{15°}$ 0,904 bis 0,945; α_D +16 bis +46°; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,487 (2 Bestimmungen); S. Z. 2,8 bis 4,6 (2 Bestimmungen); E. Z. 152,6 bis 152,7 (2 Bestimmungen); löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen und in 3 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols unter Opalescenz oder Abscheidung von Flocken.

---

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 60.

[2]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 2, 18.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 27; Oktober 1897, 9, Anm. 3.

720. Angelicawurzelöl.

Oleum Angelicae. — Essence d'Angélique. — Oil of Angelica.

Herkunft. Die der Familie der *Umbelliferae* angehörende Engelwurz, *Archangelica officinalis* Hoffm. (*Angelica Archangelica* L.), wächst stellenweise durch das ganze nördliche Europa bis Sibirien und wird vielfach als Arzneidroge und zur Liqueurbereitung kultiviert. Die Pflanze ist die stattlichste unter den nordeuropäischen Umbelliferen und enthält in allen Teilen, besonders reichlich aber in der Wurzel und der Frucht, ein eigenartig aromatisches, ätherisches Öl. Im hohen Norden Europas, in Norwegen, Schweden und Finnland, auf Island und in Grönland dienen die frischen, grünen Pflanzenteile als beliebtes Gemüse[1]).

Gewinnung. Praktische Anwendung findet sowohl das Öl der Wurzeln wie das der Früchte (Angelicasamenöl). Das Destillationsmaterial stammt meist aus Thüringen und Sachsen (Erzgebirge), doch werden gelegentlich auch Früchte aus Frankreich, aus Mähren und dem Harz zur Ölgewinnung benutzt.

Die Ausbeute aus trockner Wurzel beträgt 0,35 bis 1 %, aus frischer Wurzel, die ein feineres Öl liefert, 0,1 bis 0,37 %.

Eigenschaften. Das Wurzelöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose, angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren durch den Einfluß von Luft und Licht gelb bis bräunlich färbt. Der Geruch ist sehr aromatisch, pfefferartig mit einem leisen Anklang an Moschus. Der Geschmack ist gewürzhaft. d_{15° 0,859 bis 0,918; bei den Thüringer Destillaten sind häufig niedrigere spez. Gewichte, bis herunter zu 0,853[2]) beobachtet worden. $\alpha_D + 16$ bis $+41^\circ$; n_{D20° 1,477 bis 1,488; S. Z. bis 3,8; E. Z. 12 bis 37; E. Z. nach Actlg. (7 Bestimmungen) 51 bis 75, bei einem Destillat aus Cölledaer (Thüringen) Wurzel wurde 35,5 gefunden; löslich in 0,5 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr, manchmal mit geringer Trübung.

---

[1]) Schübeler, Die Pflanzenwelt Norwegens. 1888. S. 280 u. 303. — M. Rikli, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 48 (1910), 48, 49, 65, 81, 97; Apotheker Ztg. 25 (1910), 157.

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 9.

Zusammensetzung. Von dem von F. Beilstein und E. Wiegand[1]) untersuchten Öl ging bei der Destillation die Hauptmenge von 160 bis 175° über, ein kleiner Teil siedete zwischen 175 und 200°, und noch weniger oberhalb 200°. Die niedrigste Fraktion hatte nach wiederholtem Sieden den konstanten Siedepunkt 158° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Das Terpen absorbierte 1 Mol. Salzsäuregas, schied aber kein festes Chlorhydrat ab. Der von 170 bis 175° übergehende Anteil bildete das Hauptprodukt und entsprach ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dieser Fraktion kristallisierte nach dem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure ein festes, bei 127° schmelzendes Chlorhydrat aus. Nach mehrmaligem Sieden über Natrium ging der ursprünglich von 175 bis 200° destillierende Anteil konstant bei 176° über. Die Analyse deutet auf ein Gemenge von Terpen und Cymol hin. Aus dem schwerer flüchtigen Teil des Öls wurde ein bei 250° siedender Kohlenwasserstoff, vermutlich ein Sesquiterpen, isoliert.

L. Naudin[2]) erhielt durch Fraktionieren ein pfefferartig riechendes Terpen vom Sdp. 166°, das er β-Terebangelen nannte.

Schimmel & Co.[3]) wiesen in dem Öl durch Darstellung des Nitrits die Gegenwart von Phellandren nach. Da die Lösung des Phellandrennitrits in Chloroform den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt, und da die Drehung des Nitrits der des Kohlenwasserstoffs entgegengesetzt ist, so ist damit erwiesen, daß im Angelicawurzelöl d-Phellandren enthalten ist.

Aus den Untersuchungen von Beilstein, Wiegand und Naudin geht hervor, daß außerdem noch andre Terpene (wahrscheinlich Pinen) vorhanden sind. Jedenfalls dürfte das β-Terebangelen Naudins als ein Gemisch von Phellandren mit einem niedriger siedenden Terpen anzusehen sein. H. Haensel[4]) ist aber der Ansicht, daß Phellandren das einzige Terpen des Angelicawurzelöls ist.

Die hochsiedenden Anteile, in denen der Träger des moschusartigen Geruchs enthalten ist, haben G. Ciamician und P. Silber[5]) untersucht. Aus einem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen

[1]) Berl. Berichte **15** (1882), 1741.

[2]) Bull. Soc. chim. II. **39** (1883), 407. — Compt. rend. **96** (1883), 1153.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 3.

[4]) Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1620.

[5]) Berl. Berichte **29** (1896), 1811.

Ölnachlauf hatten sich beim Stehen feine Kristallblättchen vom Smp. 74 bis 77° abgesetzt. Die Menge war zu einer genauen Untersuchung zu gering, doch lag vermutlich das Anhydrid einer Oxysäure vor. Das im Vakuum überdestillierte Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der nicht verseifbare Anteil besaß den charakteristischen Geruch der Sesquiterpene und siedete zwischen 240 und 270°. Aus der Kalilauge schied Schwefelsäure zwei Säuren ab, 1) eine Valeriansäure und zwar inaktive Methyläthylessigsäure, deren Kalksalz mit 5 Mol. Wasser kristallisiert; 2) Oxypentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_3$, die, aus Äther kristallisiert, sternförmig gruppierte Nädelchen vom Smp. 84° bildet. Von den Derivaten dieser Säure wurden dargestellt das Baryumsalz, die Acetoxypentadecylsäure vom Smp. 59°, die Brompentadecylsäure, Smp. 65°, und endlich die in perlmutterglänzenden Schüppchen kristallisierende, bei 78 bis 79° schmelzende Jodpentadecylsäure. Bemerkenswert ist, daß das nächst niedere Homologe der Oxypentadecylsäure, die Oxymyristinsäure im Öl der Angelicafrüchte enthalten ist.

Ebenfalls in einem Destillationsnachlauf des Öls haben E. Böcker und A. Hahn[1]) ein kristallinisches Lacton von der Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ gefunden. Aus 200 g Nachlauf wurden 10 g Lacton erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Äthyl- und Petroläther bei 83° schmolz. Es siedet ohne Zersetzung bei 10 mm oberhalb 250°; $\alpha_D \pm 0$. Es löst sich weder in kalter, noch in heißer wäßriger Natron- oder Kalilauge, wohl aber in heißer alkoholischer Kalilauge. Der Körper ist ungesättigt; durch Bromieren in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Dibromid, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 143 bis 145° unter Zersetzung schmilzt. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Chlorhydrat vom Smp. 101°. Versuche, die freie Oxysäure darzustellen, blieben ohne Erfolg. Aus der Beständigkeit und der Neigung zur Rückbildung nach der Verseifung schließen die Autoren, daß das Lacton ein γ-Lacton ist.

Die Destillationswässer, die bei der Darstellung des Öls abfallen, enthalten[2]) Diacetyl (Osazon, Smp. 239 bis 240°), Methylalkohol (Benzoat, Sdp. 199 bis 202°; d_{15° 1,0894;

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 83 (1911), 243.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 20.

E. Z. 409, ber. 412; Oxalat, Smp. 54 bis 55°), Äthylalkohol (Benzoat, Sdp. 213 bis 213,5°; $d_{15°}$ 1,0576; E. Z. 372,9, ber. 373,9), Furfurol (Farbreaktion mit essigsaurem Anilin) sowie eine nach Pyridin riechende Base.

721. Angelicasamenöl.

Ausbeute. Angelicafrüchte geben bei der Destillation 0,7 bis 1,5 % Öl.

Eigenschaften. Das Öl der Früchte ist dem aus den Wurzeln erhaltenen sehr ähnlich. $d_{15°}$ 0,851 bis 0,890; α_D + 11° bis + 13°30′[1]); $n_{D20°}$ 1,486 bis 1,489; S. Z. bis 2,0; E. Z. 13 bis 30; löslich in 5 bis 9 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen mit Opalescenz bis Trübung, die in einzelnen Fällen sehr stark ist.

Zusammensetzung. Weder die von R. Müller[2]) noch die von L. Naudin[3]) ausgeführten Untersuchungen über die Terpene des Samenöls führten zu einem Ergebnis.

Der einzige bestimmt nachgewiesene Kohlenwasserstoff ist das Phellandren[4]). Möglicherweise ist aber, wie bei dem Öl aus den Wurzeln, das Phellandren nicht das einzige Terpen.

Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden von Müller nach dem Verseifen des Öls mit alkoholischem Kali zwei Säuren gefunden. 1. Valeriansäure, und zwar, wie aus den Eigenschaften des Baryumsalzes hervorging, Methyläthylessigsäure. 2. Oxymyristinsäure, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 51°. Sie findet sich in den höchst siedenden und in den nicht flüchtigen Anteilen. Dargestellt und analysiert wurden verschiedene Salze sowie die Benzoyloxymyristinsäure, die in kleinen, weißen Blättchen kristallisiert und bei 68° schmilzt.

722. Angelciakrautöl.

Frisches Angelicakraut gibt bei der Destillation 0,015 bis 0,1 % Öl[5]), das sich im Geruch wenig oder garnicht von dem

[1]) K. Irk (Kisérletügyi Közlemenyek **16** [1913], Heft 5) hat bei ungarischem Öl bis + 14,62° beobachtet.

[2]) Berl. Berichte **14** (1881), 2476.

[3]) Bull. Soc. chim. II. **37** (1882), 107; Compt. rend. **93** (1881), 1146.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 3.

[5]) *Ibidem* April **1895**, 10.

Wurzelöl unterscheidet. $d_{15°}$ 0,855 bis 0,890; $\alpha_D + 8$ bis $+28°$; $n_{D20°}$ 1,477 bis 1,483; S. Z. bis 3; E. Z. 17 bis 24; E. Z. nach Actlg. 51,3 (1 Bestimmung); löslich in 2,5 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols, manchmal mit geringer Opalescenz[1]).

723. Japanisches Angelicaöl.

Herkunft. In Japan werden zwei Arten der Angelica wegen ihrer Wurzeln kultiviert. Es sind dies *Angelica refracta* Fr. Schmidt (japanisch *Senkiyu*) und *Angelica anomala* Lall. = *Angelica japonica* A. Gray (japanisch *Biyakushi*)[2]). Von welcher Art das unten beschriebene Öl abstammt, ist ungewiß. Die japanische Angelicawurzel[3]) ist ziemlich arm an Öl, denn sie enthält nur 0,07 bis 0,1 % davon.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,908; $\alpha_D - 1°40'$; $n_{D20°}$ 1,49110; S. Z. 10,6; E. Z. 40. Bei $+10°$ schied das eine der beiden untersuchten Öle Kristalle aus und erstarrte bei 0° breiartig. Die durch Ausfrieren und Absaugen erhaltenen Kristallmassen hatten die Eigenschaften einer Fettsäure, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62 bis 63° gefunden wurde (unreine Oxypentadecylsäure ?). Die Siedetemperatur des Öls lag zwischen 170 und 310°. Die zuletzt übergehenden Anteile waren von schön blaugrüner Farbe. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten und bestand größtenteils aus der nicht überdestillierten Säure.

Der Geruch des japanischen Öls ist ungemein intensiv und nachhaltig, schärfer als der des deutschen Öls, und hat auch den dieses Öl charakterisierenden Anklang an Moschus.

Aus den Früchten der japanischen Angelica wurde von Murai 0,67 % Öl gewonnen[4]).

724. Öl von Pseudocymopterus anisatus.

Bei der Destillation der in den westlichen Vereinigten Staaten wildwachsenden, staudenartigen Pflanze *Pseudocymopterus ani-*

---

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 20.

[2]) J. J. Rein, Japan. Leipzig 1886. Bd. II, S. 159.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 3; Oktober 1889, 4; Oktober 1907, 11.

[4]) *Ibidem* Oktober 1889, 4.

satus Gray (C. et R.) hat I. W. Brandel[1]) ein ätherisches Öl dargestellt, dessen Geruch, ebenso wie der der Früchte, ausgesprochen anisartig ist. Das spezifische Gewicht des Öls, 0,978 bei 20° C., stimmt nahezu mit dem des Anis-, Sternanis- und Fenchelöls überein. Dennoch erstarrt das Öl nicht bei niederer Temperatur, ein Umstand, der der Gegenwart von Methylchavicol zugeschrieben wird.

725. Asantöl. — Öl von Asa foetida.

Oleum Asae Foetidae. — Essence d'Ase Fétide. — Oil of Asafetida.

Herkunft. *Asa foetida,* Asant, Stinkasant oder Teufelsdreck, ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer *Ferula*-Arten. *Ferula alliacea* Boiss., im nordöstlichen und östlichen Persien wildwachsend, liefert die als *„Hing"* bekannte, meist in Indien verwendete *Asa foetida,* während der Asant des europäischen Handels, *„Hingra"*, von *Ferula foetida* Regel (*F. Scorodosma* Bentley et Trimen; *Scorodosma foetidum* Bunge) stammt, die in Süd-Turkestan, Persien und Afghanistan wächst[2]).

Die *Asa foetida,* die auf dem Londoner und Hamburger Markt erscheint, wird hauptsächlich von Häfen des persischen Meerbusens, wie Bender Abbas und Buschir, ausgeführt[3]).

Gewinnung. Asant gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 3 bis 19,6 % Öl. Hohe Ausbeuten sind besonders von J. C. Umney und S. W. Bunker[4]) sowie von E. F. Harrison und P. A. W. Self[5]) beobachtet worden.

Eigenschaften. Asantöl ist eine farblose bis gelbe oder braune Flüssigkeit[6]) von sehr unangenehmem, an Zwiebeln und Knoblauch erinnerndem Geruch. An einer großen Anzahl von Ölen, die aus persischer *Asa foetida* destilliert waren, stellten Harrison und Self folgende Konstanten fest: $d_{15,5°}$ 0,915 bis 0,993,

---

[1]) Pharm. Review **20** (1902), 218.

[2]) G. Watt, The commercial products of India. London 1908, p. 534.

[3]) H. G. Greenish, Pharmaceutical Journ. **90** (1913), 729.

[4]) Chemist and Druggist **77** (1910), 205. — Perfum. Record **1** (1910), 165.

[5]) Pharmaceutical Journ. **88** (1912), 205; **89** (1912), 139; Chemist and Druggist **80** (1912), 269; **81** (1912), 202.

[6]) Nach H. M. Sechler u. M. Becker (Americ. Journ. Pharm. **84** [1912], 4) soll reine *Asa foetida* ein farbloses, solche, die mit Galbanum oder Ammoniacum verfälscht ist, ein gefärbtes Destillat geben.

$\alpha_D + 10°58'$ bis $-17°3'$, $n_{D20°}$ 1,4942 bis 1,5259, Schwefelgehalt 8,9 bis 31,4 %.

Ein aus Bombay stammendes Gummiharz lieferte 7,5 % eines Öls von etwas andern Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,993, $\alpha_D -35°55'$, $n_{D20°}$ 1,5250, 37,8 % Schwefel. Der Schwefelgehalt des Öls wurde nach folgender Methode bestimmt:

Etwa 0,5 g Öl werden in ein ca. 150 ccm fassendes, mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenes Kölbchen gewogen und dazu durch das Kühlrohr nacheinander je 5 ccm Wasser und Salpetersäure ($d_{15,5°}$ 1,42) gebracht. Das Kölbchen wird nötigenfalls schwach erwärmt, um die Reaktion einzuleiten, die dann ziemlich lebhaft vor sich geht. Hierauf gibt man wiederum durch das Kühlrohr 3 g gepulvertes Bromkalium zu, kocht die Flüssigkeit 10 Minuten lang, läßt erkalten und setzt dann noch 5 g Natriumhydroxyd hinzu, das in wenig Wasser gelöst ist. Das nunmehr alkalische Gemisch wird in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft und geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, die Salpeter- und salpetrige Säure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt und das Sulfat in der üblichen Weise bestimmt.

Nach Harrison und Self kann man Asant am besten bewerten, wenn man den Schwefelgehalt des Öls auf aschefreie Droge umrechnet. Die bisherigen Erfahrungen haben ergeben, daß diese Zahl bei einer unverfälschten Ware nicht unter 1,5 % beträgt.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von H. Hlasiwetz[1]) ist das Öl sauerstoff- und stickstofffrei und enthält Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, und Hexenyldisulfid, $(C_6H_{11})_2S_2$.

Zu wesentlich andern Ergebnissen kam F. W. Semmler[2]), der einen geringen Sauerstoffgehalt und eine ganz andre Zusammensetzung der Sulfide fand. Er schied aus den niedrigst siedenden Fraktionen durch wiederholtes Destillieren über metallischem Kalium zwei Terpene ab:

Einen wahrscheinlich mit Pinen identischen Kohlenwasserstoff ($d_{10°}$ 0,8602; $\alpha_D + 32°30'$), der ein flüssiges Dibromadditionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ lieferte, und ein zweites Terpen in geringer Menge, das ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ bildete.

[1]) Liebigs Annalen **71** (1849), 23.

[2]) Arch. der Pharm. **229** (1891), 1. — Berl. Berichte **23** (1890), 3530; **24** (1891), 78.

Aus den höher siedenden Anteilen wurden folgende Verbindungen isoliert:

Ein Disulfid $C_7H_{14}S_2$ vom Sdp. 83 bis 84° (9 mm); $d_{15°}$ 0,9721; α_D — 12° 30′; es ist zu 45 % im Rohöl enthalten.

Ein Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$, das 20 % des Öls ausmacht; $d_{14°}$ 1,0121; Sdp. 126 bis 127° (9 mm); α_D — 18° 30′. Seinen widerlichen Geruch verdankt das Asantöl hauptsächlich diesem Körper.

Ein Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ vom spezifischen Gewicht 0,9639 bei 22°; Sdp. 133 bis 145° (9 mm); α_D — 16°. Er ist zu 20 % im Rohöl enthalten. Beim Behandeln mit Natrium entsteht aus ihm Cadinen, $C_{15}H_{24}$.

Eine Verbindung $C_8H_{16}S_2$ vom Sdp. 92 bis 96° (9 mm).

Ein Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$ vom Sdp. 112 bis 116°.

726. Galbanumöl.

Herkunft. Das Galbanumgummiharz oder Mutterharz ist der freiwillig aus dem Stamm und den stärkeren Zweigen ausfließende und an der Luft eingetrocknete Milchsaft der hauptsächlich in Persien wachsenden Umbelliferen *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse, *Ferula rubricaulis* Boissier (*Peucedanum rubricaule* H. Baillon; *Peucedanum galbanifluum* H. Baillon) und vielleicht auch *Ferula (Peucedanum) Schaïr* Borszczow.

Gewinnung und Eigenschaften. Der aromatische, nicht unangenehme Geruch des Galbanums wird durch dessen großen Gehalt an ätherischem Öl bedingt. Die Ausbeute bei der Destillation ist je nach dem Alter der Droge verschieden und schwankt zwischen 10 und 22 %.

Galbanumöl ist gelblich, hat das spez. Gewicht 0,905 bis 0,955[1]) und dreht den polarisierten Lichtstrahl entweder rechts oder links, α_D bis + 20° und bis — 10°. Nach Hirschsohn[2]) liefert persisches Galbanum rechtsdrehendes, levantisches hingegen linksdrehendes Öl. $n_{D20°}$ 1,494 bis 1,506.

Zusammensetzung. Ein von P. Mössmer[3]) untersuchtes Öl, das fast vollständig zwischen 160 und 165° siedete, ist nicht

[1]) E. F. Harrison u. P. A. W. Self, Pharmaceutical Journ. **89** (1912), 141; Chemist and Druggist **81** (1912), 204.

[2]) Jahresb. d. Pharm. **1875**, 113.

[3]) Liebigs Annalen **119** (1861), 257.

als normal anzusehen, da bei der Destillation mit Wasser aus einer gläsernen Retorte, wie sie bei der Darstellung dieses Öls geschah, nur die niedrig siedenden Anteile, nicht aber die schwerflüchtigen, höheren Kohlenwasserstoffe erhalten werden können.

Der von 160 bis 161° siedende, rechtsdrehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ lieferte mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung, die vollständig mit dem entsprechenden Körper aus Terpentinöl übereinstimmte. Mit Hilfe von Salpetersäure Terpinhydrat zu erhalten, gelang Mössmer nicht, während F. A. Flückiger[1]) bei der Darstellung dieses Körpers auf diesem Wege Erfolg hatte. Das Terpen des Galbanumöls ist d-Pinen, wie auch aus einer Untersuchung von H. Thoms und B. Molle[2]) hervorgeht, die das bei 125° schmelzende Chlorhydrat und das Nitrosochlorid vom Smp. 103° darstellten.

Die von 270 bis 280° siedende Fraktion enthält nach O. Wallach[3]) Cadinen, $C_{15}H_{24}$, dessen Gegenwart durch Darstellung des von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats bewiesen wurde.

727. Moschuswurzel- oder Sumbulwurzelöl.

Oleum Sumbuli. — Essence de Sumbul. — Oil of Sumbul.

Als „Sumbul" werden in Ostindien die Wurzeln mehrerer aromatischer Pflanzen bezeichnet, und zwar die Wurzel von *Nardostachys Jatamansi* DC. als *Sumbul Hindi*, die Wurzel von *Valeriana celtica* L. als *Sumbul Ekleti, Sumbul Ekelti, Sumbul Kumi* und *Sumbul italicus*[4]), endlich die zur Verfälschung der echten Sumbulwurzel dienende Wurzel von *Dorema Ammoniacum* Don. als *Bombay Sumbul* oder *Boi*[5]).

Die echte Sumbulwurzel stammt von *Ferula Sumbul* Hooker fil. (*Euryangium Sumbul* Kauffmann) und wurde zuerst im Jahre 1835 nach Europa gebracht. Sie liefert bei der Destillation 0,2 bis 1,37 %[6]) eines dickflüssigen, dunkelfarbigen Öls von

[1]) Pharmakognosie. III. Aufl. 1891, S. 65.
[2]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 90.
[3]) Liebigs Annalen **238** (1887), 81.
[4]) Pharmaceutical Journ. I. 7 (1848), 546.
[5]) F. A. Flückiger u. D. Hanbury, Pharmacographia II. Edit. 1879. p. 313.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 63.

moschusartigem Geruch, $d_{15°}$ 0,941 bis 0,964; α_D —6°20′ (1 Bestimmung)[1]; S. Z. 7,0 (1 Bestimmung); V. Z. 24 bis 92. In 10 Vol. 80 %igen Alkohols ist es nicht oder doch nicht völlig löslich, wohl aber im gleichen Teil oder auch noch weniger 90 %igen Alkohols.

Über die Bestandteile des Moschuswurzelöles ist nichts bekannt.

728. Ammoniakgummiöl.

Herkunft. Die Hauptmenge des Ammoniacums des europäischen Handels kommt aus Persien und wird von der Umbellifere *Dorema Ammoniacum* Don. gewonnen, während *Ferula communis* var. *brevifolia* Mariz die marokkanische und *F. marmarica* Aschers. et Taub. die cyrenäische Droge liefert.

Gewinnung. Das Ammoniakgummi gibt bei der Destillation mit Wasserdampf nur sehr wenig ätherisches Öl. Schimmel & Co.[2]) erhielten hierbei 0,1 bis 0,3 %, während bei 7 Destillationen, die E. F. Harrison und P. A. W. Self[3]) ausgeführt haben, zwischen 0,08 und 0,2 % liegende Ausbeuten beobachtet wurden.

Eigenschaften. Das dunkelgelbe, kräftig nach dem Rohmaterial riechende Öl erinnert im Geruch lebhaft an Angelica. $d_{15°}$ 0,8875[4]) bis 0,891; α_D +1°37′ (1 Bestimmung)[4]); $n_{D20°}$ 1,47250[4]) bis 1,4808[5]); S. Z. 3,7; E. Z. 40,5; E. Z. nach Actlg. 106,4; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols[4]); es siedet hauptsächlich von 250 bis 290°, zwischen 155 und 170° geht nur ein kleiner Teil über[5]). Das Öl ist frei von Schwefel.

729. Sagapenöl.

Aus Sagapengummi, das von einer persischen *Ferula*-Art, vermutlich von *F. Szovitsiana* DC. stammt, gewannen A. Tschirch und M. Hohenadel[6]) 19,2 % ätherisches Öl, das 9,7 % Schwefel enthielt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 63. Die dort befindliche Angabe der Rechtsdrehung beruht auf einem Druckfehler.

[2]) *Ibidem* April **1890**, 47.

[3]) Chemist and Druggist **81** (1912), 204; Pharmaceutical Journ. **89** (1912), 141.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 7.

[5]) A. Tschirch u. H. Luz, Arch. der Pharm. **233** (1895), 552.

[6]) *Ibidem* **233** (1895), 259.

730. Peucedanumwurzelöl.

Aus der trocknen Wurzel von *Peucedanum officinale* L.[1]) (Familie der *Umbelliferae*) erhielten Schimmel & Co.[2]) 0,2 % eines gelbbraunen Öls von intensivem und anhaftendem, aber wenig angenehmem Geruch, der am meisten an Senegawurzel erinnerte. $d_{15°}$ 0,902; $\alpha_D + 29° 4'$; V. Z. 62. Beim Stehen in der Kälte schied sich aus dem Öl ein fester Körper ab, der, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, in etwas gelblichen, bei 100° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

731. Öl der Früchte von Peucedanum grande.

Das Öl der Früchte von *Peucedanum grande* C. B. Clarke hat einen außerordentlich kräftigen, gewürzhaften, an Daucusöl erinnernden Geruch[3]). $d_{15,5°}$ 0,9008; $\alpha_D + 36°$. Es siedet, unter Hinterlassung eines ziemlich bedeutenden Rückstandes, von 185 bis 228°[4]).

732. Bergpetersilienöl.

G. Schnedermann und F. L. Winckler[5]) stellten aus dem frischen Kraut von *Peucedanum Oreoselinum* Moench (*Athamanta Oreoselinum* L.) durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Öl dar, das einen starken, aromatischen, etwas wacholderähnlichen Geruch und das spez. Gewicht 0,843 hatte. Es siedete bei 163° und bestand, wie aus der Analyse hervorging, fast ganz aus Terpenen. Durch Einleiten von Salzsäure entstand ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$.

Welches oder welche Terpene dieser Verbindung zu Grunde liegen, läßt sich aus den dürftigen Angaben nicht ersehen.

---

[1]) Die zerschnittene Wurzel von *P. araliaceum* (Hochst.) Benth. et Hook. zeigt einen starken Blumenduft, der von einem ätherischen Öl herrührt (Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem No. 48 [Bd. V], S. 239).

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 73.

[3]) *Ibidem* April 1891, 50.

[4]) W. Dymock, C. J. H. Warden and D. Hooper, Pharmacographia Indica. Vol. 2, p. 126.

[5]) Liebigs Annalen 51 (1844), 336.

733. Meisterwurzelöl.

Aus der trocknen Wurzel vom *Peucedanum Ostruthium* Koch (*Imperatoria Ostruthium* L.) werden bei der Destillation 0,2 bis 0,8[1]) bis 1,4 %[2]) Öl erhalten. Es hat einen stark an Angelicaöl erinnernden Geruch und beißend aromatischen Geschmack; $d_{15°}$ 0,877[1]); $d_{20°}$ 0,8766[2]); α_D + 66,5°[2]); es siedet von 170 bis 190°[1]).

Über die Zusammensetzung des Öls haben die bisherigen Untersuchungen[3]) keine Aufklärung zu bringen vermocht.

734. Dillöl.

Oleum Anethi. — Essence d'Aneth. — Oil of Dill.

Herkunft. Der Dill, *Anethum graveolens* L. (*Peucedanum graveolens* Benth. et Hook.), ist eine im Kaukasus und den Mittelmeerländern einheimische Umbellifere, die jetzt in vielen andern Ländern, z. B. in Bayern, Thüringen, Galizien, Rumänien und Holland, wegen ihrer aromatischen Früchte angebaut wird.

Gewinnung. Die zerquetschten Früchte werden mit Wasserdampf destilliert und geben 2,5 bis 4 % Öl. In England werden die ganzen Dolden zur Öldestillation geerntet, wenn sie voll ausgebildet, aber noch nicht ganz reif sind. Dort wird das Öl der frischen, unreifen Samen dem der trocknen, reifen vorgezogen[4]). Hieraus erklärt sich auch die abweichende Beschaffenheit des englischen Öls.

Die getrockneten Destillationsrückstände[5]) enthalten 14,5 bis 15,6 % Protein und 15,5 bis 18 % Fett und werden als Viehfutter verwendet.

Eigenschaften. Das anfangs farblose Öl wird beim Aufbewahren bald gelb. Der Geruch erinnert stark an Kümmelöl, ist aber doch durch das spezifische Dillaroma davon zu unterscheiden. Der Geschmack ist zuerst mild, später scharf und brennend. $d_{15°}$ 0,895 bis 0,915, ausnahmsweise bis 0,917, meist

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35.

[2]) H. Haensel, Pharm. Ztg. 48 (1903), 58.

[3]) H. Hirzel, Journ. f. prakt. Chem. I. 46 (1849), 292; Pharm. Zentralbl. 1849, 37. — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. I. 62 (1854), 280.

[4]) Chemist and Druggist's Diary 1908, 235.

[5]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 62.

über 0,900; $\alpha_D + 70$ bis $+ 82°$; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,490; Carvongehalt (mit Natriumsulfit bestimmt, s. Bd. I, S. 604) etwa 40 bis 55, selten bis 60 %; löslich in 4 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols u. mehr, ausnahmsweise schon in 1,5 bis 2 Vol.

Ein englisches Öl[1]) hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,906, $\alpha_D + 80°2'$, löslich in 6 und mehr Vol. 80%igen Alkohols; es gab eine kräftige Phellandrenreaktion. Bei zwei andern englischen Ölen beobachteten Schimmel & Co.: $d_{15°}$ 0,9073 und 0,9245; $\alpha_D + 81°51'$ und $+ 73°30'$; $n_{D20°}$ 1,48365 und 1,48681; löslich in 6 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols; 38 und 32 % Carvon; beide gaben starke Phellandrenreaktion.

Aus der Kapkolonie stammende Dillfrüchte lieferten ein dem normalen Dillöl entsprechendes Destillat. $d_{15°}$ 0,9117; $\alpha_D + 77°3'$; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols[2]).

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Dillöls ist das Carvon[3]) anzusehen, das 40 bis 60 % des Öls ausmacht. Da das Dill-Carvon das gleiche Drehungsvermögen und auch sonst dieselben Eigenschaften hat wie das Carvon aus Kümmelöl, so sind beide als vollständig identisch anzusehen[3])[4]).

Was die Terpene des Öls anbetrifft, so hat O. Wallach[5]) in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion durch Darstellung des bei 104 bis 105° schmelzenden Tetrabromids d-Limonen nachgewiesen.

Limonen bildet die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe des Dillöls, daneben sind aber noch andre Terpene anwesend. R. Nietzki[6]) isolierte (aus einem vielleicht verfälschten Öl?) 10 % eines von 155 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, der beim Behandeln mit verdünnter Säure Terpinhydrat lieferte, ein kristallisiertes Chlorhydrat aber nicht gab. Schimmel & Co.[7]) berichten über ein in England dargestelltes Öl, das vermutlich aus nicht ganz reifen Dolden destilliert (siehe

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 14.

[2]) Perfum. Record 1 (1910), 290.

[3]) J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff.; Jahresb. f. Chem. 1872, 816.

[4]) A. Beyer, Arch. der Pharm. 221 (1883), 283.

[5]) Liebigs Annalen 227 (1885), 292.

[6]) Arch. der Pharm. 204 (1874), 317.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 14.

oben) war, bei dem mit Natriumnitrit und Eisessig eine kräftige Phellandrenreaktion eintrat. Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit deutschem Öl mißlang der Nachweis von Phellandren bei dem nicht fraktionierten Öl. Bei Anwendung der ersten Fraktion konnte jedoch auch im deutschen Dillöl das Phellandren durch die Nitritbildung nachgewiesen werden. Spanisches Öl, das aber gewöhnlich aus Kraut hergestellt wird, gibt, wie das englische, ohne weiteres die Phellandrenreaktion[1]).

Das im ostindischen Dillöl vorkommende, bei 285° siedende Dillapiol ist im deutschen, aus Früchten hergestellten Öl nicht enthalten. Bei einer zur Auffindung dieses Körpers unternommenen fraktionierten Destillation stellte es sich heraus, daß das Öl keine höher als Carvon siedenden Anteile enthält[2]). Im Kolben blieb ein geringer, zu einer braunen Masse erstarrender Rückstand, der aus Petroläther in farblosen, bei 64° schmelzenden Blättchen kristallisierte und der, wie aus seiner Indifferenz gegen konzentrierte Schwefelsäure geschlossen werden muß, aus Paraffin bestand.

Verfälschung. Schimmel & Co.[3]) haben ein aus Galizien stammendes Dillöl untersucht, das in grober Weise mit Anethol oder einem anetholhaltigen Öl, wahrscheinlich Fenchelöl, verfälscht war.

735. Dillkrautöl.

Herkunft. Das in Spanien hergestellte Dillöl wird aus dem Kraut, vermutlich aus Kraut mit den unreifen Früchten, destilliert. Ein zwischen diesem und dem normalen, aus reifen Früchten gewonnenen Dillöl stehendes Öl ist das englische, das, wie auf S. 399 bereits erwähnt wurde, durch Destillation der nicht ganz reifen Dolden erhalten wird.

Eigenschaften. Dillkrautöl ist farblos oder grünblau[4]). $d_{15°}$ 0,906 bis 0,933; $\alpha_D + 37$ bis $+ 51°$; $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,497; löslich in 3 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols; der Carvongehalt ist gering, bei einem Öl wurden 16 % mit Hilfe der Hydroxyl-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 20.
[2]) *Ibidem* April **1897**, 14.
[3]) *Ibidem* April **1910**, 36.
[4]) *Ibidem* Oktober **1908**, 37.

aminmethode gefunden[1]); das Öl enthält aber sehr viel Phellandren, so daß es (ohne vorherige Fraktionierung) mit Natriumnitrit und Eisessig eine starke Phellandrenreaktion gibt.

Zusammensetzung. Die Hauptmasse des Dillkrautöls besteht, wie Schimmel & Co.[1]) nachgewiesen haben, aus Phellandren und zwar aus α-Phellandren ($\alpha_D + 88°22'$; $d_{15°}$ 0,8494; Nitrit, Smp. 109 bis 113°)[2]). Außerdem enthält das Öl von Terpenen[2]) Terpinen (Nitrit, Smp. 155 bis 156°; Dihydrochlorid, Smp. 51 bis 52°; Terpinenterpin, Smp. 136 bis 137°) und entweder Limonen oder Dipenten (cis-Terpinhydrat, Smp. 116 bis 117°). Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden aufgefunden[2]) geringe Mengen von Carvon (Semicarbazon, Smp. 161 bis 162°), Dillapiol (Dillisoapiol, Smp. 44 bis 45°; Dillapiolsäure, Smp. 150 bis 151°) und eine bei 44 bis 45° schmelzende Substanz, wahrscheinlich Dillisoapiol. Die hochsiedenden Anteile enthalten einen blauen Körper, und der Destillationsrückstand war eine beim Erkalten erstarrende Masse, die sich mit absolutem Alkohol reinigen ließ und von wachsähnlicher Beschaffenheit war.

736. Ostindisches Dillöl.

Herkunft. Das aus dem ostindischen und japanischen Dill von *Anethum Sowa* DC. (*A. Sowa* Roxb.) gewonnene Öl ist nicht nur in physikalischer Hinsicht, sondern auch in seiner Zusammensetzung von dem Öl von *Anethum graveolens* L. verschieden[3]).

Eigenschaften. Das ostindische Dillöl (Ausbeute 2 bis 3 %) hat das spez. Gewicht $d_{15°}$ 0,948[4]) bis 0,970[5]) und das Drehungsvermögen $\alpha_D + 41°30'$[5]) bis $+47°30'$[4]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 24.

[2]) *Ibidem* Oktober **1903**, 37.

[3]) Obwohl F. A. Flückiger und D. Hanbury (Pharmacographia) den ostindischen Dill nicht als besondere Spezies ansehen, so ist man neuerdings doch geneigt, sowohl wegen der botanischen Unterschiede, als auch wegen der großen Verschiedenheit der Öle, den indischen (und japanischen) Dill wieder als besondere Art zu betrachten und als *Anethum Sowa* DC. zu bezeichnen. (Vgl. Umney, Pharmaceutical Journ. **61** [1898], 176 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 18.)

[4]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. III. **25** (1895), 977.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 12.

Bei japanischem Öl beobachtete J. C. Umney $d_{15°}$ 0,964 und $\alpha_D + 50° 30'$.

Zusammensetzung. Bei der Destillation des indischen Samens sonderte sich ein Bestandteil ab, der im Wasser untersank, eine Erscheinung, die bei dem gewöhnlichen Dillöl niemals wahrgenommen worden war[1]). Dieser spezifisch schwere Körper besteht nach einer Untersuchung von G. Ciamician und P. Silber[2]) aus einem dem Apiol aus Petersilienöl isomeren und nahe verwandten Körper, dem Dillapiol. Seine Konstitution, Eigenschaften und Derivate sind im I. Bd., S. 510 beschrieben.

737. Pastinacöl.

Herkunft. Die vielfach als Gemüse angebaute, aber in fast ganz Europa auch wild wachsende Pastinac-Pflanze, *Pastinaca sativa* L. (Familie der *Umbelliferae*), enthält in allen ihren Teilen ein ätherisches Öl, das am reichlichsten in den Früchten vorhanden ist.

ÖL DER FRÜCHTE.

Frische Dolden mit Samen der wildwachsenden Pflanze geben 0,4 bis 0,6 %, trockne Früchte 1,5 bis 3,6 % Öl. Die Ausbeuten aus den Früchten der kultivierten Pflanze sind fast um die Hälfte kleiner.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,869[3]) bis 0,885; α_D inaktiv oder schwach linksdrehend bis $-0° 30'$, einmal ist auch $+0,13°$[3]) beobachtet worden; $n_{D20°}$ 1,428 bis 1,435; S. Z. 2 bis 10; E. Z. 218 bis 270; E. Z. nach Actlg. 260 bis 296; löslich in 2 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Öls scheint sich mit dem Reifezustand der Früchte zu ändern.

J. J. van Renesse[4]) fand, daß der größte Teil eines aus reifen Früchten destillierten Öls zwischen 244 und 245° siedete und aus dem Octylester der normalen Buttersäure bestand. Die in der unter 244° siedenden Portion enthaltene Säure lieferte

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 12.
[2]) Berl. Berichte 29 (1896), 1799.
[3]) H. Haensel, Apotheker Ztg. 22 (1907), 275.
[4]) Liebigs Annalen 166 (1873), 82.

bei der Analyse ihres Silbersalzes Zahlen, die auf ein Gemisch von Buttersäure mit einer Säure von niedrigerem Kohlenstoffgehalt hinwiesen. Ob diese aber Propionsäure, wie van Renesse vermutet, oder eine andre ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Weniger einheitlich war ein von H. Gutzeit[1]) aus reifen und halbreifen Früchten gewonnenes Öl, das wesentlich aus folgenden drei Fraktionen bestand: 58,6 % von 195 bis 210°, 29,3 % von 233 bis 240°, 12,1 % von 240 bis 270°.

Im Destillationswasser wies Gutzeit Äthylalkohol nach.

H. Haensel[2]) analysierte das Baryumsalz einer Fettsäure, dessen Zahlen auf eine Heptylsäure stimmten. Schimmel & Co.[3]) erhielten bei der Verarbeitung mehrerer Kilogramm Pastinacöl ein Säuregemisch, aus dem durch Fraktionierung bedeutende Mengen Capronsäure ($d_{15°}$ 0,934; Sdp. 204 bis 206°; Silberbestimmung im Silbersalz) gewonnen wurden.

ÖL DER DOLDEN.

Trockne, von den Früchten befreite Dolden gaben bei der Destillation 0,3 % Öl[4]), das dunkelrotbraun gefärbt war und ganz entfernt nach Moschuskörneröl roch. $d_{15°}$ 1,0168; α_D —0° 50′; $n_{D20°}$ 1,50049; S. Z. 4,2; E. Z. 62,9; E. Z. nach Actlg. 86,2; löslich in 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

ÖL DER WURZELN.

Frische Wurzeln von *Pastinaca sativa* L. gaben 0,35 % eines hellgelben Öls[4]), das im Geruch etwas an Vetiveröl erinnerte. $d_{15°}$ 1,0765; α_D —0° 10′; $n_{D20°}$ 1,52502; S. Z. 3,9; E. Z. 12,6; E. Z. nach Actlg. 33,7; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 0,6 Vol. 90 %igen Alkohols u. m.

ÖL DER GANZEN PFLANZE.

Für ein italienisches Pastinacöl, das aus der ganzen Pflanze in einer Ausbeute von 0,1 % gewonnen worden war, geben

---

[1]) Liebigs Annalen **177** (1875), 372.

[2]) Apotheker Ztg. **22** (1907), 275.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 96.

[4]) *Ibidem* Oktober **1906**, 54. — Es muß an dieser Stelle statt trockne Wurzel heißen: frische Wurzel.

Roure-Bertrand Fils[1]) folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,8970, α_D + 0° 6', S. Z. 5,6, V. Z. 228,9, E. Z. nach Actlg. 251,1, lösl. in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr Alkohol schied sich eine beträchtliche Menge eines Paraffins ab.

738. Bärenklauöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Früchte der in ganz Europa verbreiteten Bärenklau, *Heracleum Sphondylium* L., geben bei der Destillation zwischen 0,3 und 3 % Öl. Diese enormen Unterschiede in den Ausbeuten sind aber weniger auf Schwankungen des Ölgehalts an und für sich als auf den verschiedenen Wassergehalt der Früchte zurückzuführen.

Eigenschaften. Das Öl ist eine gelbliche, sauer reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem, penetrantem, anhaftendem Geruch und scharfem Geschmack. $d_{15°}$ 0,871 bis 0,880; α_D + 0° 12' bis + 1° 6'; $n_{D20°}$ 1,426 bis 1,433; S. Z. 4 bis 16; E. Z. 214 bis 276; E. Z. nach Actlg. 276 bis 302; löslich in 0,5 bis 1,2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; manche Öle lösen sich auch in 9 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols[2]).

Zusammensetzung. Die durch Destillation aus den Früchten verschiedener Heracleumarten gewonnenen Öle haben zwar praktisch keine Bedeutung, sind aber wissenschaftlich in mehrfacher Hinsicht interessant. Einesteils deshalb, weil in ihnen die Ester der Fettsäuren mehrerer sonst schwer zugänglicher Alkohole der Paraffinreihe enthalten sind, andernteils weil die bei den verschiedenen Reifezuständen der Früchte vorwiegenden Bestandteile gewisse Schlüsse in pflanzenphysiologischer Beziehung erlauben. Es ist nämlich festgestellt worden, daß nicht nur der Ölgehalt, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Öls von dem Grade der Reife der Früchte abhängt. In den aus halbreifen Früchten destillierten Ölen finden sich Verbindungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, die in den Ölen aus reifen Früchten fehlen und die im Verlauf des Wachstums zu verschwinden scheinen. Demnach muß man annehmen, daß in den Früchten zunächst die Körper mit niedrigem Kohlenstoffgehalt

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1912, 28.

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 12.

entstehen, die später zum Aufbau für die höheren kohlenstoffreicheren Glieder verwendet werden.

Ein von Th. Zincke[1]) untersuchtes Bärenklauöl siedete von 190 bis 270° und bestand hauptsächlich aus den Essigsäure- und Capronsäureestern des normalen Octylalkohols. Der ebenfalls nachgewiesene freie Octylalkohol ist wahrscheinlich kein normaler Bestandteil des Öls, sondern ein durch die Wasserdampfdestillation entstandenes Spaltungsprodukt des Esters.

Etwas komplizierter waren zwei von W. Möslinger[2]) destillierte, von 110 bis 291° siedende Öle zusammengesetzt. Sie enthielten folgende Bestandteile: 1. Äthylbutyrat. 2. Eine Hexylverbindung, wahrscheinlich Hexylacetat. 3. Von Estern des Octylalkohols hauptsächlich Octylacetat und Octylcapronat, daneben Octylcaprinat und Octyllaurinat und möglicher Weise auch die Ester der zwischen Capron- und Laurinsäure liegenden Säuren. 4. In den Destillationwässern wurden Methyl- und Äthylalkohol sowie Ammoniak gefunden.

ÖL AUS DOLDEN OHNE FRÜCHTE.

Aus den von den Früchten befreiten, trocknen Dolden haben Schimmel & Co.[3]) ein Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,08 %. Der Geruch des bräunlichgelben Öls ist von dem der Früchte deutlich verschieden. $d_{15°}$ 0,9273; α_D — 0° 48′; $n_{D20°}$ 1,46031; S. Z. 16,2; E. Z. 148,6; E. Z. nach Actlg. 195,9; löslich in 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trat Opalescenz und starke Paraffinabscheidung ein.

739. Öl der Früchte von Heracleum giganteum.

Herkunft und Gewinnung. Trockne, reife Früchte von *Heracleum giganteum* hort. (*H. villosum* Fisch.) geben bei der Destillation bis 3,6 % Öl.

Eigenschaften. Zwei von Schimmel & Co.[3])[4]) untersuchte Öle hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8722 und 0,8738, α_D + 1° 14′ und + 1° 0′, $n_{D20°}$ 1,42402 (eine Untersuchung), S. Z. 1,6 und 3,7,

[1]) Liebigs Annalen **152** (1869), 1.
[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 998; Liebigs Annalen **185** (1877), 26.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 12.
[4]) *Ibidem* Oktober **1906**, 12; April **1908**, 54.

E. Z. 288 und 281, E. Z. nach Actlg. 314 und 311; löslich in 1 und in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.

Zusammensetzung. Das Öl, an dem A. Franchimont und Th. Zincke[1]) ihre Untersuchungen ausführten, war von einer ausländischen *Heracleum*-Art, höchst wahrscheinlich von *H. giganteum* destilliert worden. Seine Hauptbestandteile waren Hexylbutyrat und Octylacetat.

Bei der Destillation nicht völlig reifer Früchte von *Heracleum giganteum* hort. erhielt H. Gutzeit[2]) 0,56 %, von reifen und zum Teil trocknen aber 2 % Öl. Es ging bei der fraktionierten Destillation von 130 bis 250° über und enthielt in dem von 130 bis 170° siedenden Teil Äthylbutyrat.

Im Destillationswasser waren Methyl- und Äthylalkohol enthalten, und zwar überwog der Methylalkohol in den reifen Früchten, während bei den unreifen seine Menge hinter der des Äthylalkohols zurücktrat.

740. Möhrenöl.

Herkunft. Die Früchte der Möhre, *Daucus Carota* L., geben bei der Destillation zwischen 0,8 und 1,6 % Öl. Aus französischen Karottensamen sind jedoch nur 0,5 % erhalten worden[3]).

Eigenschaften. Farblose bis gelbe Flüssigkeit mit angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,9440[3]); α_D —11 bis —37°; $n_{D20°}$ 1,482 bis 1,491; S. Z. 1 bis 5; E. Z. 17 bis 52; E. Z. nach Actlg. (2 Bestimmungen) 77,5 und 95,7.

Zusammensetzung. M. Landsberg[4]) hatte in dem Öl die Anwesenheit von Pinen vermutet und in den über 200° siedenden Anteilen einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$ beobachtet, ohne jedoch seine Natur feststellen zu können. Später hat E. Richter[5]) das Möhrenöl untersucht. Von einzelnen Bestandteilen wurden nachgewiesen: Buttersäure (wahrscheinlich Isobuttersäure) und Palmitinsäure in Esterform, sowie freie

[1]) Liebigs Annalen **163** (1872), 193.

[2]) *Ibidem* **177** (1875), 344.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 63.

[4]) Arch. der Pharm. **228** (1890), 85.

[5]) *Ibidem* **247** (1909), 391, 401. — Vgl. auch E. Deußen, Berl. Berichte **43** (1910), 523 und Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 73.

Essigsäure und Ameisensäure. Aus den zwischen 150 und 160° siedenden, linksdrehenden Anteilen des verseiften Öls isolierte Richter eine Fraktion vom Sdp. 158 bis 166° ($d_{14°}$ 0,8633; $\alpha_{D15°}$ —8,45°), worin er Pinen durch das Nitrosochlorid und das Nitrolbenzylamin nachwies. In einem bei 168 bis 176° siedenden Anteil ($d_{14°}$ 0,8624; $\alpha_{D15°}$ —5,85°) wurde l-Limonen (Nitrosochlorid; Nitrolpiperidin, Smp. 103 bis 106°) gefunden. In den hochsiedenden Anteilen war ein kristallinischer Körper $C_{15}H_{26}O_2$ enthalten, den Richter Daucol nennt und den er als einen zweiwertigen Sesquiterpenalkohol ansieht. Der über die Xanthogenverbindung gereinigte Körper bildet weiße, seidenglänzende Kristallnadeln vom Smp. 115 bis 116°; $[\alpha]_{D14°}$ —17,15 bis —17,47°. Bei der Acetylierung wurde nur eine Acetylgruppe gebunden, obgleich die Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen auf zwei Hydroxylgruppen deutet; Brom wurde nicht addiert.

Die Möhrenwurzel[1]) gibt bei der Destillation nur 0,0114 % eines farblosen Öls vom spezifischen Gewicht 0,8863 bei 11,2°.

741. Laserpitiumöl.

Aus den Früchten einer zur Gattung *Laserpitium* (Familie der *Umbelliferae*) gehörenden Pflanze erhielt H. Haensel[2]) 1,87 % eines dunkelgrünen Öls, das im Geruch an Anis und Kümmel erinnerte. $d_{20°}$ 0,9538; S. Z. 3,2; V. Z. 15,5; V. Z. nach Actlg. 28,5. Nachgewiesen wurden Limonen, Eugenol- oder Dihydroeugenolmethyläther und ein Paraffin vom Smp. 57 bis 58°.

Familie: PIROLACEAE.

742. Öl von Monotropa Hypopitys.

Das ätherische Öl der zur Familie der *Pirolaceae* gehörigen *Monotropa Hypopitys* L., die häufig auf Wurzeln schmarotzend in Wäldern angetroffen wird, wurde zuerst im Jahre 1857 von F. L. Winckler[3]) dargestellt. Dieser destillierte aus der Pflanze

[1]) Wackenroder, Magaz. d. Pharm. **33** (1831), 145.

[2]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1496.

[3]) Neues Jahrb. d. Pharm. **7** (1857), 107; Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. **6** (1857), 571; Jahresb. f. Chemie **1857**, 520.

mit fast entwickelten Blüten ein Öl, das mit dem Wintergrünöl von *Gaultheria procumbens* übereinstimmte. Später wies E. Bourquelot[1]) nochmals die Identität dieses Öls mit Wintergrünöl nach. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß das Öl in der Pflanze nicht fertig als solches, sondern als ein Glucosid vorhanden ist, das wahrscheinlich mit dem von A. Schneegans und J. E. Gerock[2]) aus der Rinde der *Betula lenta* isolierten Gaultherin übereinstimmt. Dies Glucosid spaltet sich durch den Einfluß eines in der Pflanze enthaltenen Ferments oder durch verdünnte Schwefelsäure in Methylsalicylat und Zucker.

Familie: ERICACEAE.

743. Porschöl.

Oleum Ledi palustris. — Essence de Ledon. — Oil of Labrador Tea.

Herkunft und Gewinnung. Alle Teile des zur Familie der *Ericaceae* gehörenden Sumpf-Porschs oder Porsts (*Ledum palustre* L.) geben bei der Destillation 0,3 bis 2 % ätherisches Öl, das meist so reich an Stearopten ist, daß es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen Masse erstarrt; manchmal kann aber selbst durch Einstellen einzelner Fraktionen in ein Kältegemisch keine kristallinische Ausscheidung erhalten werden[3]). Der Grund für die wechselnde Ausbeute sowie für die verschiedene Beschaffenheit des Öls liegt nach J. Trapp in den verschiedenen Vegetationsstadien, in denen sich die Pflanzenteile befanden, als das Öl gewonnen wurde. Will man große Ausbeuten und stearoptenreiches Öl erhalten, so muß man die Zweigspitzen kurz vor, während, oder unmittelbar nach der Blüte destillieren. E. Hjelt konnte indessen keinen bestimmten Einfluß der Jahreszeit oder der Wachstumsperiode auf die Menge der ätherischen Stoffe feststellen.

Eigenschaften. Porschöl ist eine grünliche oder rötliche, dickliche Flüssigkeit von durchdringendem, narkotischem Geruch und

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. V. **30** (1894), 435 und VI. **3** (1896), 577. — Compt. rend. **119** (1894), 802 und **122** (1896), 1002.

[2]) Arch. der Pharm. **232** (1894), 437.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35.

scharfem, unangenehmem, anhaltendem Geschmack. d_{15° 0,93 bis 0,96. Die nicht aus Ledumcampher bestehenden Anteile des Öls sieden zwischen 180 und 250°.

Zusammensetzung. Das zuerst von Rauchfuß[1]) im Jahre 1796 dargestellte Öl ist seit jener Zeit von zahlreichen Forschern[2]) untersucht worden, aber es ist erst B. Rizza[3]) und E. Hjelt[4]) gelungen, die chemische Natur des Ledumcamphers aufzuklären.

Der Ledumcampher kristallisiert aus Alkohol in schönen, langen Nadeln, die bei 104 bis 105° schmelzen. Er siedet bei 282 bis 283° und ist in alkoholischer Lösung schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_D + 7{,}98^\circ$. Ledumcampher ist ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$, dessen Hydroxylgruppe so labil ist, daß die Alkoholnatur nicht direkt bewiesen werden kann. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid oder Schwefelsäure entsteht Leden $C_{15}H_{24}$, ein bei 255° siedendes Sesquiterpen. Kaliumpermanganat wirkt nicht ein, was darauf hinweist, daß der Ledumcampher ein tertiärer Alkohol[5]) ist. Nach K. Lomidse[6]) enthält er, wie aus seinem Verhalten gegen Brom hervorgeht, keine doppelten Bindungen.

Nach Versuchen von E. Sundvik ist Ledumcampher ein starkes, auf das Zentralnervensystem wirkendes Gift.

Der flüssige Anteil des Öls enthält ein Keton der Formel $C_{15}H_{24}O$[5]).

744. Alpenrosenöl.

Aus Blättern und Blüten der Alpenrose (mehrere Arten der Gattung *Rhododendron*, Familie der *Ericaceae*) erhielt

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **3** (1796), 189.

[2]) Meissner, Berl. Jahrb. d. Pharm. **13**, II. (1812), 170. — Grassmann, Rep. f. d. Pharm. **38** (1831), 53. — A. Buchner, *ibid.* 57 und Neues Rep. f. d. Pharm. **5** (1856), 1. — E. Willigk, Wiener Academ. Berichte **9** (1852), 302. — A. Fröhde, Journ. f. prakt. Chem. **82** (1861), 181. — J. Trapp, Zeitschr. f. Chem. **5** (1869), 350; Berl. Berichte **8** (1875), 542; Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **34** (1895), 561 u. 661. — N. Ivanov, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **5** (1876), 577. — E. Hjelt u. U. Collan, Berl. Berichte **15** (1882), 2500. — B. Rizza, Berl. Berichte **16** (1883), 2311.

[3]) Zeitschr. der russ. phys.-chem. Ges. **19**, I. (1887), 319; Chem. Zentralbl. **1887**, 1257.

[4]) Berl. Berichte **28** (1895), 3087.

[5]) Vgl. auch H. Wienhaus, Berl. Berichte **47** (1914), 322 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 82, Anm.

[6]) Farmaz. J. **42** (1903), 1037; Chem. Ztg. Repert. **27** (1903), 284.

H. Haensel[1]) durch Destillation 0,123 % eines gelben Öls vom scharfen, aromatischen Geruch der Alpenrose. $d_{18°}$ 0,8620; $\alpha_{D16,5°}$ —4,33°. Durch Natriumbisulfit ließen sich Spuren eines Aldehyds isolieren. Das aldehydfreie Öl hatte die V. Z. 20,5 und nach Actlg. 36,2. Die Fraktion vom Sdp. 150 bis 160° lieferte geringe Mengen eines Nitrosochlorids vom Smp. 102 bis 103°, das sich weder mit Piperidin noch mit Benzylamin umsetzen ließ.

Die Destillation der verholzten Stämme lieferte 0,0097 % Öl, das in Geruch und Farbe dem aus Blättern und Blüten erhaltenen glich.

745. Wintergrünöl.

Oleum Gaultheriae. — Essence de Gaultheria. — Oil of Wintergreen.

Herkunft. Das zur Familie der *Ericaceae* gehörende Wintergrün, *Gaultheria procumbens* L., ist in Nordamerika von den Neu-England-Staaten bis Minnesota und südlich bis Georgia und Alabama verbreitet. Der eigenartige, angenehme, sich beim Kauen der Pflanze entwickelnde Geruch und Geschmack hat ihre Benutzung bei den Eingeborenen schon frühzeitig veranlaßt, denn zur Zeit des amerikanischen Unabhängigkeitskrieges wurden Wintergrünblätter statt des chinesischen Tees gebraucht[2]).

Gewinnung. Die Gewinnung des Wintergrünöls ist stets ziemlich primitiv betrieben worden, da die Destillation der frischen Pflanze von kleineren Landbesitzern an Ort und Stelle ausgeführt wurde. Dies geschah zuerst in den Neu-England-Staaten[3]) und erst später in den Berg- und Waldgegenden der Staaten New York, New Jersey, Pennsylvania, Virginia und Maryland. Als Destillierblase dienen gewöhnlich alte, kupferne Branntweinblasen verschiedener Größe, meistens von 200 bis 400 Gallonen Inhalt[4]). Mitunter wird die Destillation in Kästen von solidem Eichenholz von etwa 8 Fuß Länge, 4 Fuß Höhe und 4 bis 5 Fuß Breite ausgeführt, meistens aber werden größere, mit starken eisernen Reifen zusammengefügte, eichene Spiritusfässer verwendet, deren siebförmig durchlochter Boden möglichst dicht in einem passenden

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1495; **1907**, I. 1332.

[2]) C. F. Rafinesque, Medical Flora of the United States of North America. 1828. Vol. 1, p. 204.

[3]) Proceed. Americ. pharm. Ass. **28** (1880), 269; **30** (1882), 184.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **51** (1879), 439.

gußeisernen Kessel befestigt ist, der zur Destillation mit Wasser gefüllt wird. Auf die obere Seite des Fasses setzt man einen Kupferhelm dicht auf, der mit einer in einem großen Holzbottich befindlichen Kühlschlange in Verbindung steht.

Bei der Destillation, die jährlich nur wenige Monate währt, wird Blase, Faß oder Kasten mit den klein zerhackten, stark mit Wasser angefeuchteten Pflanzen angefüllt. Man läßt dann über Nacht stehen und beginnt am Morgen mit der Feuerung. Die Destillation ist in der Regel in acht Stunden vollendet. Etwa 90 % des Öls gehen während der ersten 2 bis 3 Stunden über, die weiteren 10 % erst im Laufe der folgenden 3 bis 4 Stunden.

Das Rohöl ist durch das Eisen der Kühlgeräte dunkel gefärbt. Die Kleindarsteller verkaufen das im Laufe des Jahres gewonnene Rohöl an Groß-Drogisten, die es durch Rektifikation reinigen[1]).

Über die Wintergrünölgewinnung in Monroe County, Pa., werden in einer amerikanischen Fachzeitschrift[2]) eingehende Angaben gemacht. Es befinden sich dort etwa 60 Blasen, die über eine Fläche von 200 Quadratmeilen verteilt sind. Einige dieser Destillationsstätten sind feststehend, andre werden, wenn die Umgebung erschöpft ist, verlegt (Wanderdestillation). Die Ernte der Blätter beginnt schon Mitte April und endet mit dem Wetterumschlag im Herbst. Bis Mitte September erlaubt es das Wetter nicht, das Material längere Zeit liegen zu lassen, es muß immer sofort destilliert werden. Ein geübter Pflücker kann täglich etwa 100 Pfund sammeln.

Das beste Material bilden die im September geernteten Blätter, die während des Sommers neu gewachsen sind. Die alten Sommer- und Frühlingsblätter haben schon überwintert und sind von weniger angenehmem Aroma. Die Destillationsanlagen werden immer an Stellen errichtet, wo sich fließendes Wasser vorfindet. Sie bestehen aus einem aus großen, rohen Steinen aufgebauten Herd, auf dem sich ein ca. 90 bis 226 kg fassender Kessel befindet (zuweilen eine alte Whiskyblase), der mit einer in einem großen Holzbottich befindlichen Kühlschlange in Verbindung steht.

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. 56 (1884), 264.

[2]) Americ. Perfumer 5 (1910), 192.

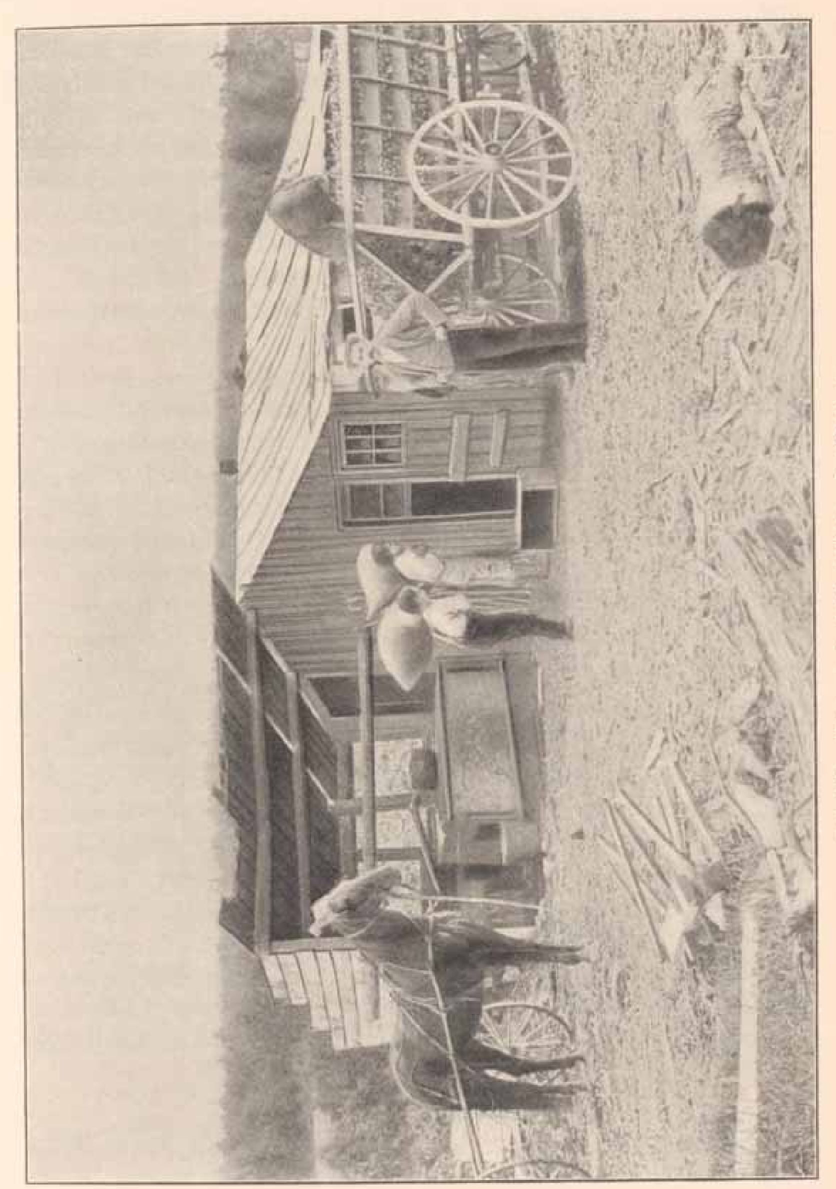


Fig. 27. Wintergrünöl-Destillation in Virginia.

Die Blätter werden über Nacht eingefüllt und mit Wasser übergossen, das auf 120° F. (49° C.) gehalten wird, um das im Wintergrünblatt vorkommende Glucosid Gaultherin zu spalten. Morgens früh ca. halb sechs wird angeheizt. Eine Destillation dauert 5 bis 6 Stunden. Das Destillat wird in Flaschen aufgefangen und das über dem Öl stehende Wasser bei der nächsten Destillation wieder in die Blase zurückgegossen. Während der ersten 3 Stunden destillieren etwa 90 % des Öls über, die gewöhnlich getrennt aufgefangen werden und die erste Qualität des Öls bilden. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,55 bis 0,8 %. Der Ertrag an Wintergrünöl in Monroe County wurde für das Jahr 1910 auf 2500 bis 2700 kg geschätzt.

E. F. Ziegelmann[1]) hat durch Versuche festgestellt, auf welche Weise die größten Ölausbeuten zu erzielen sind, d. h. unter welchen Bedingungen die Spaltung des Glucosids am vollständigsten eintritt. Er erhielt bei Versuchen mit kleinen Mengen die besten Ausbeuten, und zwar 1,57 % nach 12 stündiger Mazeration bei Zimmertemperatur. Bei der Destillation größerer Mengen (25 kg) gaben die Blätter unter diesen Bedingungen nur 0,633 %, wovon 0,2889 % direkt und 0,3441 % durch Kohobieren des Wassers.

Eigenschaften. Gaultheriaöl ist eine farblose, gelbe oder rötliche Flüssigkeit von charakteristischem, stark aromatischem Geruch, der von dem des Öls von *Betula lenta* deutlich verschieden ist. $d_{15°}$ 1,180 bis 1,193 ($d_{25°}$ 1,172 bis 1,185). Im Gegensatz zu dem inaktiven Betulaöl ist Gaultheriaöl schwach optisch aktiv und zwar beträgt α_D — 0° 25′ bis — 1°[2]); $n_{D20°}$ 1,535 bis 1,536; V. Z. 354 bis 365 = 96 bis 99 % Methylsalicylat. Mit 6 bis 8 Vol. 70 %igen Alkohols gibt es bei 20° eine vollständig klare Lösung. Diese Eigenschaft läßt zusammen mit dem spez. Gewicht und dem Drehungsvermögen die meisten Verfälschungen, besonders die häufig beobachtete mit Petroleum, leicht erkennen. Gemische mit dem übrigens fast gleichwertigen Öl von *Betula lenta* oder

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 83.

[2]) G. M. Beringer (Americ. Journ. Pharm. **82** [1910], 437) hat das Öl aus der ganzen Pflanze destilliert und dabei für α_D — 1,335° beobachtet. Gleichzeitig erhielt H. Kraemer bei der Destillation der Blätter allein, wie es die U. S. Ph. vorschreibt, ein Öl mit α_D — 0,26°.

mit künstlichem Methylsalicylat sind nur durch die Erniedrigung des Drehungswinkels unter —0°25′ zu bemerken.

Die näheren Einzelheiten der Prüfung sind im II. Bd. S. 334 bis 336 bei Birkenrindenöl beschrieben.

In einer englischen Fachzeitschrift[1]) wird, um einen Zusatz von künstlichem Wintergrünöl nachzuweisen, folgende Farbreaktion angegeben: 5 Tropfen des zu prüfenden Öls werden in einem Probierrohr mit 5 Tropfen einer 5%igen alkoholischen Vanillinlösung und 1 ccm Alkohol versetzt. Man schüttelt gut um, fügt 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelt abermals durch. Reines Gaultheriaöl gibt hierbei eine intensiv hochrote und reines Betulaöl eine tief blutrote Färbung, künstlicher Ester dagegen eine gelbe. Der Verfasser des Artikels schließt hieraus, daß es auf diese Weise möglich sein dürfte, reines naturelles Öl von solchem zu unterscheiden, das stark mit künstlichem verfälscht ist, er läßt es aber mit Recht dahingestellt, ob sich die Reaktion in der Praxis wirklich als brauchbar erweisen würde.

Schimmel & Co.[2]) haben bei einer Nachprüfung an selbst destillierten Ölen die obigen Angaben im allgemeinen bestätigt gefunden, nur fanden sie, daß gerade bei Betulaöl der Farbton zunächst wesentlich heller war als bei Gaultheriaöl. Mit der Zeit wurden beide Farbtöne gleichmäßig dunkel, sodaß schließlich kaum noch ein Unterschied bestand. Künstliches Öl zeigte die schon erwähnte Gelbfärbung.

Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil des Wintergrünöls, das Methylsalicylat, war durch W. Procter[3]) und A. A. Th. Cahours[4]) schon seit Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bekannt. Über die Nebenbestandteile herrschten noch sehr widersprechende Ansichten, und erst die Arbeit von F. B. Power und C. Kleber[5]) brachte Klarheit über die Natur der nicht aus Methylsalicylat bestehenden Anteile, sowohl des Wintergrün- als auch des Birkenrindenöls. Um etwaigen Zer-

[1]) Perfum. Record 5 (1914), 60.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 97.

[3]) Americ. Journ. Pharm. 14 (1842), 211. — Liebigs Annalen 48 (1843), 66.

[4]) Annal. de Chim. et Phys. III. 10 (1844), 327. — Liebigs Annalen 48 (1843), 60; 52 (1844), 327.

[5]) Pharm. Rundschau (New York) 13 (1895), 228.

setzungen vorzubeugen, benutzten die genannten Chemiker zur Abscheidung der unbekannten Körper nicht das bis dahin bei der Untersuchung dieses Öls übliche Verseifungsverfahren, sondern die Eigenschaft des Methylsalicylats, mit Kali ein leichtlösliches Salz, Kaliummethylsalicylat, zu bilden. Dem Öl wurde der gesamte Salicylsäureester durch wiederholtes Ausschütteln mit 7,5 %iger Kalilauge entzogen. Nur 1,05 % des angewandten Öls verband sich nicht mit Kali und blieb als eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Masse zurück. Diese besteht 1. Aus einem Paraffin C_nH_{2n+2}, das nach seinem Schmelzpunkt 65,5° als Triacontan, $C_{30}H_{62}$, angesehen werden muß. 2. Aus einem Aldehyd oder Keton, das in reinem Zustand, aus seiner Bisulfitverbindung abgeschieden, nach Önanthaldehyd riecht und beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, deren Silbersalz nach der Formel $C_8H_9O_2Ag$ zusammengesetzt ist. 3. Aus einem zwischen 160 und 165° siedenden Alkohol $C_8H_{16}O$, der dem erwähnten Keton oder Aldehyd entspricht. 4. Aus einem Ester vom Sdp. 230 bis 235° (135° bei 25 mm) $C_{14}H_{24}O_2$. Dieser zerfällt beim Verseifen in den Alkohol $C_8H_{16}O$ und die auch durch Oxydation aus dem Keton entstehende Säure $C_6H_{10}O_2$. Der Alkohol sowohl wie der Ester besitzen den sehr durchdringenden, charakteristischen Geruch, durch den sich das Wintergrünöl von dem künstlichen Methylsalicylat unterscheidet.

746. Öl von Gaultheria punctata.

Herkunft und Gewinnung. *Gaultheria punctata* Blume (*Gaultheria fragrantissima* Wall.; *G. fragrans* D. Don.; *Arbutus laurifolia* Buch.-Ham.)[1]) ist eine kräftige Büsche bildende Pflanze, die sich gesellig über ausgedehnte Strecken der höheren Nilgiri-Region findet und auch in den südlich davon gelegenen Palni und Travancore Hills häufig anzutreffen ist[2]). Der Strauch kommt auch in den Hochgebirgen Niederländisch-Indiens, sowohl auf Java wie auf Sumatra, vor. Er wird auf malaiisch *„Sari moedjari"* genannt. Das Öl heißt *„Gondapoera"*-Öl[3]).

[1]) J. C. Sawer, Odorographia, Vol. II, p. 340. — Vergl. auch E. Kremers und M. James, Pharm. Review **16** (1898), 105.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 97.

[3]) Bulletin Nr. 48 van het Koloniaal Museum te Haarlem, Juli **1911**, S. 125.

Das Öl, auch indisches Wintergrünöl genannt, wird von Eingeborenen in der Umgegend von Utakamand (Nilgiri) aus den Blättern durch einfache Wasserdestillation in primitiven Kupferblasen hergestellt, wie sie in Indien z. B. bei der Herstellung der Grasöle verwendet werden. Die Produktion ist ganz unbedeutend, meist sind die Darsteller Destillateure von Eucalyptusöl, die nebenher etwas Wintergrünöl fabrizieren. Eine Ausdehnung der Industrie ist aber sehr wohl möglich, da das Rohmaterial im Überfluß vorhanden ist.

Die Ausbeute an Öl, die von den Eingeborenen erzielt wird, ist nur sehr gering, was wohl an nicht sachgemäßem Arbeiten liegt. Der Absatz des Öls findet nur im Inland statt, und die Nachfrage nach dem Produkt scheint nicht groß zu sein. Während J. E. de Vrij eine Ausbeute von 1,15 % erzielte, wurden in Buitenzorg[1]) nur 0,75 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Schimmel & Co.[2]) ermittelten an einem indischen Destillat: $d_{15°}$ 1,1877, α_D inaktiv, $n_{D20°}$ 1,53485, E. Z. 364,8 = 99 % Methylsalicylat; löslich in 7 Vol. 70 %igen Alkohols. Ein in Buitenzorg[1]) erhaltenes Destillat hatte die Konstanten: $d_{28°}$ 1,175, α_D inaktiv, V. Z. 360,6 = 97,9 % Methylsalicylat.

Zusammensetzung. De Vrij[3]), der das Öl im Jahre 1859 aus Pflanzen gewann, die er auf dem erloschenen Vulkan Patoea auf Java gefunden hatte, stellte fest, daß es fast ausschließlich aus Methylsalicylat besteht.

Dasselbe von de Vrij destillierte Öl untersuchte H. Köhler[4]) nochmals im Jahre 1879, augenscheinlich ohne die im Jahre 1871 von de Vrij gemachten Angaben über die Zusammensetzung des Öls zu kennen. Das inaktive Öl siedete von 221 bis 222°; bei der Verseifung wurde die dem reinen Methylester entsprechende Menge Salicylsäure vom Smp. 155 bis 156° gewonnen.

Höchstwahrscheinlich ist mit *G. punctata* Bl. die im Nilgirigebirge in Indien massenhaft wachsende *Andromeda Leschenaultii* identisch, in deren Blättern J. Broughton[5]) im Jahre 1867 Methylsalicylat nachgewiesen hat.

[1]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1910**, 47.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 97.
[3]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 503.
[4]) Berl. Berichte **12** (1879), 246.
[5]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 281.

747. Öl von Gaultheria leucocarpa.

Das Öl aus den Blättern der in Java einheimischen *Gaultheria leucocarpa* Blume, ist, wie das von *G. punctata* gewonnene Destillat, im Produktionslande als „*Gondapoera*"-Öl bekannt und findet sowohl als Heilmittel, wie als Riechstoff Verwendung, u. a. dient es zum Parfümieren der Gewänder der indischen Fürsten[1]). In Sumatra werden die Blätter als eine Art „*Sirih*" gekaut[2]).

Nach J. E. de Vrij[3]) geben die frischen Blätter bei der Destillation 0,012 %, hauptsächlich aus Methylsalicylat bestehendes Öl. H. Köhler[4]) untersuchte dasselbe Öl, das optisch inaktiv war und bei 221 bis 223° siedete, und bestätigte das von de Vrij erhaltene Resultat.

748. Ericaöl.

Von einer *Erica*-Art stammt vermutlich ein Öl, das Schimmel & Co.[5]) unter der Bezeichnung „Essence de Bruyère"[6]) aus Australien erhalten haben. Das angenehm aromatisch riechende Öl war von blaßgrünlichblauer Farbe (Spuren Kupfer) und hatte ein spez. Gewicht von 0,8587 bei 15°; $\alpha_D + 2°44'$; löslich in 4,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Familie: PRIMULACEAE.

749. Primelwurzelöl.

Die Wurzel von *Primula veris* L.[7]), Familie der *Primulaceae*, enthält neben der Saponinsubstanz Cyclamin die unten näher beschriebenen Glucoside Primverin und Primulaverin, von denen

---

[1]) Bulletin Nr. 48 van het Koloniaal Museum te Haarlem, Juli **1911**, S. 125.

[2]) *Sirih* ist ein bei den Malaien geschätztes Kaumittel, zu dessen Darstellung verschiedene aromatische Kräuter benutzt werden.

[3]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 503.

[4]) Berl. Berichte **12** (1879), 247.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 100.

[6]) Über ein tonkinesisches, als „Essence de Bruyère" bezeichnetes Öl siehe unter Öl von *Cathetus fasciculata* (Familie der *Euphorbiaceae*), S. 156.

[7]) Nach dem Index Kewensis ist *Primula veris* L. = *P. elatior* Hill., *P. vulgaris* Huds. und *P. officinalis* Jacq.

das erstere den sogenannten Primulacampher[1]) liefert. Er wird aus der Primelwurzel durch Destillation gewonnen und scheidet sich aus dem Destillat in schönen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen oder als halbfeste Masse ab, besitzt einen fenchel- oder anisartigen Geruch und schmeckt zuerst brennend, dann süßlich, fenchelartig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49°, der Siedepunkt oberhalb 200°.

H. Brunner[2]) erhielt bei der Destillation von 300 kg Wurzeln mit Wasserdampf 170 g Rohcampher. Das rektifizierte Produkt siedete bei 255° und hatte das spezifische Gewicht 1,2155. Bei der Verseifung des Camphers entstand nicht Salicylsäure, wie Mutschler behauptet, sondern die bei 140° schmelzende m-Methoxysalicylsäure, die, wie auch der Campher selbst, mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung zeigt. Im Molekül des Körpers sind zwei Methoxylgruppen enthalten. Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der Primulacampher der Methylester der m-Methoxysalicylsäure ist.

A. Goris und J. Ducher[3]) haben beobachtet, daß sich beim Reiben frischer Wurzel von *Primula officinalis* Jacq. zwischen den Fingern ein anisartiger Geruch entwickelt, der sich durch fermentative Spaltung bildet.

Später stellten A. Goris und M. Mascré[4]) fest, daß in der Wurzel der Schlüsselblume (*Primula officinalis* Jacq.) die Glucoside Primverin und Primulaverin sowie das Ferment Primverase enthalten sind. Die Untersuchungen sind dann von ihnen in Gemeinschaft mit C. Vischniac[5]) fortgesetzt worden. Nach einem besonderen, von ihnen genau beschriebenen Verfahren gewannen sie aus 1 kg der frischen Wurzeln im Mittel 1 g = 0,1 % des Rohgemisches der Glucoside. Aus diesem ließen sich 20 bis 25 % Primverin und 10 bis 15 % Primulaverin isolieren. Die Extraktion ist unvollständig, denn die Ausbeute an ätherischem

[1]) L. Mutschler, Liebigs Annalen **185** (1877), 222. — Vergl. auch Hünefeld, Journ. f. prakt. Chem. **7** (1836), 57 und **16** (1839), 111.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **42** (1904), 305.

[3]) Bull. Sciences pharmacol. **13** (1906), 536. Nach Pharm. Ztg. **51** (1906), 1104 und Pharmaceutical Journ. **77** (1906), 627.

[4]) Compt. rend. **149** (1909), 947; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 162.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1912**, 3. — Bull. Sciences pharmacol. **14** (1912), 577.

Das Fermentpulver wird aus den getrockneten Kelchblättern gewonnen, indem durch Extrahieren mit Alkohol und Äther die Glucoside entfernt werden, sodaß in den gepulverten Blättern das Ferment zurückbleibt. Emulsin, Invertin, das *Aspergillus*-Ferment und Myrosin wirken auf die Primulaglucoside nicht ein. Dagegen tritt mit den Fermenten aus *Monotropa Hypopithys, Betula lenta* und *Gaultheria procumbens,* die auf die für Primverase beschriebene Weise gewonnen wurden, hydrolytische Spaltung ein.

Die Frage nach der Verbreitung des Ferments in der Primulapflanze ist kaum scharf zu beantworten. In der Wurzel befindet es sich vorwiegend in dem zentralen Zylinder, in den oberirdischen Teilen aber vorwiegend in der Umgebung der Bast-Holz-Gefäßbündel oder in den Epidermiszellen des Kelches und vor allem in denen der Blumenblätter. Die Glucoside finden sich in allen Teilen der Pflanze.

Die Primverase ist ein in der Familie der *Primulaceae* sehr verbreitetes Ferment. Sie wurde nachgewiesen in *Primula elatior, P. Auricula* L., *Samolus Valerandi* L., *Lysimachia vulgaris* L., *L. nemorum* L., *L. nummularia* L., *Anagallis arvensis* L., *Hottonia palustris* L., *Dodecatheon Meodia* L., *Glaux maritima* L. und *Cyclamen latifolium* Sibth. et Sm. Nicht immer enthalten die Pflanzen neben dem Ferment auch die Glucoside.

Nicht alle frischen Primelwurzeln zeigen, wie die von *Primula officinalis,* beim Zerreiben im Mörser einen Anisgeruch. Wohl aber gibt die wäßrige Lösung der Auszüge mit Eisenchlorid immer die charakteristische Farbreaktion.

Einen anisartigen Geruch entwickeln: *Primula Kewensis* Hort., *P. officinalis* Jacq., *P. verticillata* Forsk., *P. capitata* Hook., *P. megaseifolia* Boiss., *P. Poissonii* Franck., *P. cashemiriana, P. rosea* Boyle, *P. mollis* Nutt. ex Hook., *P. Forsterii* Stein. und *P. japonica* A. Grey.

Einen Geruch nach Salicylsäuremethyl- oder -amylester entwickeln: *Primula longiflora* All., *P. frondosa* Janka, *P. grandiflora* Lam., *P. acaulis* Hill., *P. cortusuoides* L., *P. obconica* Hance und *P. elatior* Hill.

Ein Coriandergeruch entsteht bei *Primula Auricula* L., *P. pannonica* A. Kern und *P. Palinuri* Petagn.

Bei der *Primula involucrata* Wall. war kein Geruch wahrzunehmen.

Ferner tritt bei *Lysimachia nemorum* L. ein schwacher Geruch nach Methylsalicylat auf, während die Wurzeln von *Dodecatheon Meodia* L. beim Zerreiben einen anisartigen und die von *Anagallis arvensis* L. einen baldrianartigen Geruch entwickeln.

Die drei zuletzt genannten Pflanzen gehören ebenfalls zur Familie der *Primulaceae*.

Familie: OLEACEAE.

750. Olivenblätteröl.

Trockne Olivenblätter von *Olea europaea* L. (Familie der *Oleaceae*) gaben bei der Destillation 0,04 % eines salbenartigen ätherischen Öls von gelber Farbe und lieblichem Geruch; Smp. 26,5°[1]).

751. Jasminöl.

Herkunft und Gewinnung[2]). Der wegen seines Wohlgeruchs seit über 150 Jahren in Südfrankreich angebaute spanische Jasmin, *Jasminum grandiflorum* L. (Familie der *Oleaceae*), stammt aus Ostindien, wo er noch heute zur Riechstoffgewinnung verwendet wird. In Südeuropa wird die großblütige Art auf den dort wildwachsenden *Jasminum officinale* L. aufgepfropft. Man pflanzt die Wildlinge im März in 80 cm voneinander entfernten Reihen mit je 10 cm Abstand und pfropft im nächsten oder im zweiten Jahre, und schon in demselben Sommer können die ersten Blüten geerntet werden. Die Ernte beginnt Ende Juli und dauert bis Mitte Oktober, die Hauptblütezeit von Mitte August bis Mitte September. Im Oktober müssen alle Pflanzen zum Schutz gegen Frost, gegen den sie sehr empfindlich sind, mit Erde bedeckt werden. 1000 Pflanzen geben 25 bis 65 kg, im Mittel etwa 40 kg Blüten. Auf 1 ha rechnet man 100000 Pflanzen und 4000 kg Blüten. In Südfrankreich wird der jährliche Verbrauch an Blüten auf 4 bis 6000000 kg geschätzt. Die Hauptkulturgebiete sind die Umgegend von Grasse, von Hyères und von Seillans.

---

[1]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1901**, II. 419.

[2]) B. Marsh, Americ. Perfumer **2** (1907), 104. — L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. **21** (1908), 194. — Ch. d'Aribenu, Parfum. moderne **6** (1913), 149.

Obwohl sich durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des erhaltenen Wassers ein Jasminöl erhalten läßt, so kommt es für die gewerbsmäßige Gewinnung nicht in Frage, ebensowenig wie die Extraktion mit heißem Fett oder mit Vaselin. Am bequemsten und am wenigsten Arbeit erfordernd ist die Extraktion mit Petroläther, die aber nicht so gute Ausbeuten liefert wie das Enfleurageverfahren (s. Bd. I, S. 273). Zwar sind die Ausbeuten nach dieser Arbeitsweise nicht immer neunmal so groß gegenüber der Extraktion, wie A. Hesse bei seinen ersten Versuchen festgestellt hatte, sondern unter Umständen nur doppelt so groß, doch geht aus den sehr eingehenden Hesseschen Arbeiten[1]) immerhin hervor, daß diese Blüten, selbst nachdem sie abgeschnitten sind, also unter den Bedingungen, unter denen sie beim Enfleurageverfahren angewandt werden, noch große Mengen Riechstoff hervorbringen. Durch diese Untersuchung ist die Richtigkeit der Passyschen Hypothese[2]) bewiesen worden.

Aus Ostindien kommt eine Jasminpomade in den Handel, die ebenfalls mit Hilfe der Enfleurage hergestellt wird, was ein Dr. Jackson im Jahre 1839 in einem Brief an den Herausgeber des Asiatic Journ. of Calcutta folgendermaßen[3]) beschreibt: Schichten von Sesamsamen werden mit Wasser befeuchtet, darauf legen die Eingeborenen eine Lage Jasminblüten, bedecken sie mit einem Tuch und lassen das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen; dann wird das mit dem Duftstoff beladene Fett aus den auf einer gewöhnlichen Mühle gemahlenen Samen ausgepreßt.

Was die Ausbeuten an ätherischem Öl betrifft, so sind sie, wie aus dem Gesagten hervorgeht, von der Gewinnungsmethode abhängig. Hesse erhielt bei dem Enfleurageverfahren 0,1784 % durch Wasserdampf gereinigtes Öl. Aus den zur Enfleurage benutzten Blüten wurden durch Wasserdampfdestillation noch weitere 0,0195 % erhalten. Auf die durch Enfleurage à froid in Frankreich gewonnene Pomade bezogen, berechnen sich die Ausbeuten auf 0,395 bis 0,595 %. Aus indischer Pomade konnten Schimmel & Co. 0,3 bis 0,4 % ätherisches Jasminöl abscheiden.

---

[1]) A. Hesse u. F. Müller, Berl. Berichte **32** (1899), 565, 765; A. Hesse, *ibidem* **32** (1899), 2611; **33** (1900), 1585; **34** (1901), 291, 2916; **37** (1904), 1457. — Chem. Industrie **25** (1902), 1.

[2]) J. Passy, Compt. rend. **124** (1897), 783. — Vgl. Bd. I, S. 260.

[3]) Watt, The commercial products of India. London 1908, p. 820.

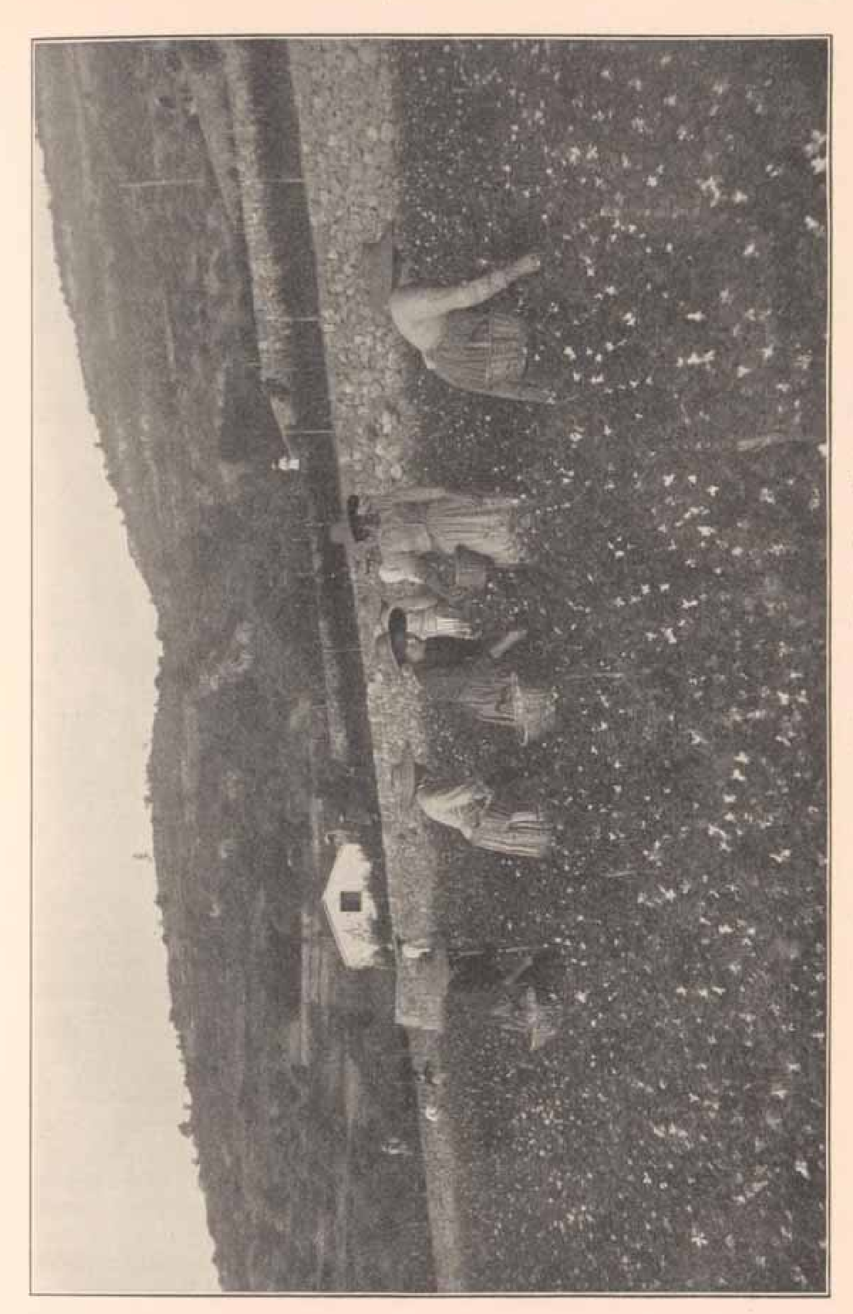


Fig. 28. Jasminernte in Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

Die bei der Extraktion mit Petroläther erzielten Ausbeuten wechseln sehr stark; während Hesse einmal 0,0178 % und ein andres Mal das doppelte an Öl erhielt, berichtet H. von Soden[1]) über Ausbeuten von 0,071 und 0,077 %. Durch Destillation frischer Blüten mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillationswassers hat Hesse 0,0194 % ätherisches Jasminöl gewinnen können.

Eigenschaften. Ätherisches Jasminöl bildet als solches keinen Handelsartikel, sondern kommt nur in Form von Jasminpomade oder als konkretes Jasminöl (durch Extraktion gewonnen) in den Verkehr. Die Eigenschaften des ätherischen Jasminöls sind ziemlich verschieden[2]), was zum Teil auf die Gewinnungsweise zurückzuführen ist, zum Teil aber von andern Umständen abhängt. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,920 und 1,015, die optische Drehung von — 1° bis + 4° 15′, die E. Z. von 155 bis 270, was, auf Benzylacetat berechnet, einem Gehalt von 41 bis 72 % entspricht.

Zusammensetzung. Die erste über die Zusammensetzung des Jasminöls veröffentlichte Arbeit rührt von A. Verley[3]) her, der gefunden haben wollte, daß das riechende Prinzip der Blüten, das „Jasmal", das Methylenacetal des Phenylglycols sei. Wie A. Hesse und F. Müller[4]) nachweisen konnten, ist dieser Körper[5]) kein Bestandteil des Jasminöls. Sie fanden vielmehr bei ihren Untersuchungen darin große Mengen Benzylacetat[6]), ferner Benzylalkohol (Benzaldehyd; Benzoesäure, Smp. 121,5°),

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 267.

[2]) Die Angaben, die P. Jeancard u. C. Satie (Bull. Soc. chim. **23** [1900], 556) über die Eigenschaften des durch Enfleurage mit Hilfe von Vaselin gewonnenen Jasminöls gemacht haben, sind nach Hesse (Berl. Berichte **34** [1901], 291) nicht ganz zutreffend, da das Öl noch Vaselin enthalten haben muß.

[3]) Compt. rend. **128** (1899), 314; Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 226.

[4]) *Loc. cit.*

[5]) Auch Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 27) haben bei ihrer im Jahre 1895 ausgeführten Untersuchung des Jasminöls sowohl Benzylacetat und Benzylalkohol wie Linalylacetat, aber keinen Körper von den Eigenschaften des Jasmals aufgefunden.

[6]) H. u. E. Erdmann haben in einer Patentanmeldung E. 5958 (D. R. P. 122290) als Beispiel für ein künstliches Jasminöl ein Gemisch von Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool und Anthranilsäuremethylester genannt, ohne weitere Angabe, ob sie diese Körper als Bestandteile des echten Jasminöls gefunden haben. Darauf gründeten sie (Berl. Berichte **34** [1901], 2281) eine

Linalool (wahrscheinlich rechtsdrehendes) und Linalylacetat. A. Hesse hat dann später[1]) noch andre, für den Geruch sehr wichtige Körper isoliert und zwar Indol (Smp. 52°; Picrat), Anthranilsäuremethylester (Anthranilsäure, Smp. 144 bis 145°) und Jasmon, ein Keton der Formel $C_{11}H_{16}O$. Es stellt ein hellgelbes, beim Aufbewahren dunkel werdendes, nach Jasmin riechendes Öl dar vom spezifischen Gewicht 0,945 und dem Siedepunkt 257 bis 258° bei 775 mm. Es wird gekennzeichnet durch ein in feinen Nadeln kristallisierendes Oxim vom Smp. 45°. Jasmonsemicarbazon schmilzt bei 201 bis 204°.

Die quantitative Zusammensetzung des durch Enfleurage gewonnenen Jasminöls ist nach Hesse folgende:

65 % Benzylacetat	2,5 % Indol
7,5 % Linalylacetat	0,5 % Anthranilsäuremethylester
6 % Benzylalkohol	
15,5 % Linalool	3 % Jasmon

Das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester und Indol ist nicht bei allen Produkten beobachtet worden. So enthielten manche durch Extraktion mit Petroläther gewonnene Jasminöle Anthranilsäuremethylester, andre wieder nicht. Ebenso wurde nur in einigen Fällen ein Gehalt an Indol beobachtet, während dieser Körper in andern fehlte. Worauf dies widerspruchsvolle Verhalten zurückzuführen ist oder wie es zu erklären ist, darüber herrscht noch völlige Unklarheit. Vielleicht sind sowohl Indol wie Anthranilsäuremethylester in der Blüte als komplexe Verbindungen vorhanden, die unter noch nicht ermittelten Bedingungen in ihre Komponenten zerfallen[2]).

Zwei weitere Bestandteile des Jasminblütenöls sind nach F. Elze[3]) p-Kresol und Geraniol. Das p-Kresol wurde mittels 2%iger Natronlauge aus dem Öl isoliert und durch die Darstellung des p-Kresylmethyläthers (Sdp. 175° bei 748,5 mm; $d_{15°}$ 0,964), der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anissäure (Smp. 180°) lieferte, charakterisiert. In dem von p-Kresol befreiten Öl wies

Prioritätsreklamation, die Hesse (Berl. Berichte 34 [1901], 2916) neben andern Einwänden gegen seine Arbeiten und die daraus gezogenen Schlüsse zurückweist. Vgl. weiter: E. Erdmann, Berl. Berichte 35 (1902), 27.

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Vgl. von Soden, *loc. cit.*

[3]) Chem. Ztg. 34 (1910), 912.

Elze Geraniol nach, das er aus den von 75 bis 102° (3 mm) siedenden Anteilen nach vorheriger Behandlung mit Phthalsäureanhydrid mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung isolierte: Sdp. 129 bis 130° (25 mm), $d_{15°}$ 0,883, $\alpha_D \pm 0$, Smp. des Diphenylurethans 82°. Das Geraniol ist in dem Öl im freien Zustand vorhanden.

Das nach dem Auswaschen des ätherischen Öls aus der Jasminpomade zurückbleibende Wachs haben L. G. Radcliffe und J. Allan[1]) untersucht und folgende Konstanten gefunden: Erstp. 56 bis 57°, V. Z. 65,8 (da das Wachs sich schwer verseifen ließ, mußte in amylalkoholischer Lösung gearbeitet werden), Jodzahl nach Wijs 52 bis 53. Einzelne Bestandteile wurden in dem Wachs nicht nachgewiesen.

FAMILIE: GENTIANACEAE.

752. Bitterkleeöl.

Aus dem trocknen Kraut von *Menyanthes trifoliata* L. (Familie der *Gentianaceae*), dem Bitter- oder Fieberklee, erhielt H. Haensel[2]) 0,0677 % eines festen Öls vom Smp. 37,5°.

FAMILIE: APOCYNACEAE.

753. Plumieraöl.

Aus den Blüten von *Plumiera acutifolia* Poir. (Familie der *Apocynaceae*), einem auf den Philippinen vielfach auf Friedhöfen angepflanzten Baum[3]), dessen Blüten schwach, aber deutlich nach Frangipani riechen, versuchte R. F. Bacon[4]) durch Destillation von 40 kg Material vergeblich ein Öl oder auch nur ein Blütenwasser zu erhalten. Besondere Versuche zeigten, daß der Duftstoff schon durch Erwärmen auf 40° zerstört wird. Extraktion mit niedrigsiedendem Petroläther und Destillation des letzteren im Vakuum lieferten ein gummiartiges Extrakt von angenehmem Geruch; bessere Ergebnisse wurden bei der Mazeration mit Paraffinöl erzielt.

[1]) Journ. Soc. chem. Industry **28** (1909), 227.

[2]) Apotheker Ztg. **16** (1901), 281.

[3]) Eine farbige Abbildung der Blüte findet sich in den Berichten von Roure-Bertrand Fils April **1909**, 33. Dort wird darauf hingewiesen, daß die sehr verbreitete Bezeichnung *Plumeria* oder *Plumieria* unzutreffend ist.

[4]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 131.

754. Öl von Apocynum androsaemifolium.

Das Rhizom des in Nordamerika wachsenden *Apocynum androsaemifolium* L. (Familie der *Apocynaceae*) ist von C. W. Moore[1]) untersucht worden. Aus dem alkoholischen Extrakt konnte durch Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge (3 g aus 19 kg Rhizom = 0,016 %) ätherischen Öls von blaßgelber Farbe und starkem, anhaftendem Geruch isoliert werden. $d_{15°}^{15°}$ 0,948; Sdp. 130 bis 250°; α_D + 0°50′. Das Öl gab eine starke Furfurolreaktion. Weiter konnte im Destillat Acetovanillon, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (Smp. 112 bis 114°), nachgewiesen werden. Dieser Körper wurde in größerer Menge aus dem nicht flüchtigen Teile des alkoholischen Extrakts des Rhizoms erhalten, und zwar zum Teil auch als Acetovanillon-glucosid, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3OCH_3 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + 2\,H_2O$, ein neues Glucosid, das Moore „Androsin" nennt. Es ist leicht löslich in heißem, verdünntem Alkohol. Da es durch Emulsin hydrolysiert wird, ist es ein β-Glucosid.

755. Oleanderblätteröl.

Bei der Destillation von Oleanderblättern von *Nerium Oleander* L. (Familie der *Apocynaceae*) sind 0,025 % eines dunkelfarbigen, bei gewöhnlicher Temperatur teilweise festen, schwach rechtsdrehenden Öls von stark gewürzhaftem Geruch und Geschmack erhalten worden[2]).

FAMILIE: ASCLEPIADACEAE.

756. Chlorocodonwurzelöl.

E. Goulding und R. G. Pelly[3]) haben eine dem Imperial Institute in London aus Uganda übersandte Wurzel einer *Chlorocodon*-Art (wahrscheinlich *C. Whiteii* Hooker f., Familie der *Asclepiadaceae*) untersucht. Die von den Eingeborenen „*Murundo*" genannte Wurzel besaß einen angenehmen, an

[1]) Journ. chem. Soc. **95** (1909), 734.

[2]) H. Haensel, Zeitschr. f. angew. Chem. **14** (1901), 989.

[3]) Proceed. chem. Soc. **24** (1908), 62; **27** (1911), 235.

Vanillin und Piperonal erinnernden Geruch. Bei der Destillation mit Wasserdampf lieferte sie 0,5 % einer kristallisierten Verbindung $C_7H_5O_2OCH_3$, die den riechenden Bestandteil der Wurzel ausmachte und sich als ein von Vanillin verschiedener Monomethyläther eines Dioxybenzaldehyds erwies. Sie schmolz bei 41 bis 42°, siedete bei 257 bis 258° und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Das Oxim schmolz bei 138°, das Phenylhydrazon bei 137 bis 138°.

Später konnte P. Friedländer[1]) die Identität des Körpers mit p-Methoxysalicylaldehyd, durch Vergleichung mit dem synthetischen Produkt, beweisen.

Schimmel & Co.[2]) berichten, daß sie ebenfalls aus Afrika eine Wurzel erhalten haben, die bei der Behandlung mit Wasserdampf 0,34 % Destillat lieferte, das neben kleinen Mengen eines braunen Öls hauptsächlich aus jener oben erwähnten, festen Substanz bestand. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete sie weiße, glänzende Nadeln vom Smp. 40 bis 42°. Die wäßrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid rotbraun. Das Gesamtdestillat hatte einen sehr aufdringlichen, vielleicht etwas an Rhabarber erinnernden Geruch, während die durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Kristalle cumarinartig rochen. Nach diesem Befund lag die Annahme nahe, daß diese Droge gleichfalls eine Chlorocodonwurzel war. Ein anatomischer Vergleich mit der von Goulding und Pelly untersuchten Wurzel, von der Schimmel & Co. ein Muster vom Imperial Institute in London überlassen worden war, bestätigte dann auch diese Vermutung, nur ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die beiden Wurzeln auch derselben Art angehören. Bekannt sind nur zwei Spezies von *Chlorocodon, C. Whiteii* Hook. f. und *C. ecornutum* N. E. Br.; erstere findet sich in Natal und in Südafrika, letztere im Kongogebiet und tropischen Ostafrika.

Wie das Kaiserl. Biologisch-Landwirtschaftliche Institut in Amani der genannten Firma mitteilte[3]), kommt *Chlorocodon Whiteii* Hook. f. in Deutsch-Ostafrika wild vor und wird auch von den dortigen Pflanzern seiner Samenhaare wegen angebaut.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **30** (1909), 879.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 28.

[3]) *Ibidem* April **1912**, 38.

Bei einer Probedestillation der frischen Wurzeln wildwachsender Pflanzen mit Wasserdampf waren in Amani Kristalle erhalten worden, die mit dem Schimmelschen Präparat verglichen wurden. Es ergab sich, daß sie damit übereinstimmten. Das rosafarbene Rohprodukt schmolz bei etwa 35° und bildete nach dem Umkristallisieren aus Wasser weiße Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 43 bis 45° schmolzen. Ein Gemisch beider Produkte zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Familie: CONVOLVULACEAE.

757. Rosenholzöl.

Oleum Ligni Rhodii. — Essence de Bois de Rose[1]) ou de Rhodes. — Oil of Rhodium.

Als Material für die Darstellung des Rosenholzöls wird allgemein das sogenannte Rosenholz[2]), d. h. das Holz der Wurzeln der auf den kanarischen Inseln wachsenden Sträucher *Convolvulus scoparius* L. und *Convolvulus floridus* L. (Familie der *Convolvulaceae*) angegeben.

Das jetzt im Handel als Rosenholzöl bezeichnete Öl ist meist nichts andres als ein mit Sandelholzöl oder Cedernholzöl vermischtes Rosenöl.

Rosenholzöl ist von J. H. Gladstone[3]) untersucht worden. Von welcher Herkunft dieses Öl war, läßt sich natürlich nicht mehr feststellen. Es war dickflüssig, hatte das spez. Gewicht 0,906 bei 15,5° und das Drehungsvermögen —16° im 250 mm langen Rohr. Zu vier Fünfteln bestand es aus einem bei 249° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (wahrscheinlicher $C_{15}H_{24}$), der nach Sandelholz und Rosen roch.

Unbekannt ist auch die Abstammung eines Rosenholzes, das Schimmel & Co.[4]) im Jahre 1887 destillierten. Das Öl

---

[1]) Das von den Franzosen mit Bois de rose femelle oder mâle bezeichnete Holz ist Cayenne- oder Guayana-Linaloeholz.

[2]) Vgl. die Untersuchungen von R. Müller über die Stammpflanzen des Rosenholzes. Pharm. Post 1903, 566; Pharm. Zentralh. 45 (1904), 41.

[3]) Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresb. f. Chemie 1863, 546, 549.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1887, 28.

hatte eine schöne, goldgelbe Farbe, roch angenehm rosenartig und erstarrte schon bei +12° zu nadelförmigen Kristallen.

Ein später von derselben Firma zur Destillation verwendetes Rosenholz aus Teneriffa[1]) stimmte leidlich auf die Beschreibungen des Wurzelholzes von *Convolvulus scoparius* L. Der Geruch des Öls entsprach nicht den gehegten Erwartungen. $d_{15°}$ 0,951 bei 15°; α_D + 1° 30′; V. Z. 0; E. Z. nach Actlg. 151,3. Das Öl löste sich unter geringer Trübung in 10 Teilen 95 %igen Alkohols.

758. Jalappenwurzelöl.

Als F. B. Power und H. Rogerson[2]) bei ihrer Untersuchung der Bestandteile der Jalappenwurzel von *Exogonium purga* Benth. (*Ipomoea purga* Hayne, Familie der *Convolvulaceae*) das alkoholische Extrakt der Droge mit Wasserdampf destillierten, erhielten sie 0,0033 % eines hellgelben, beim Stehen bald braun werdenden Öls von unangenehmem, anhaftendem, rauchigem Geruch. $d_{20°}^{20°}$ 0,8868; α_D inaktiv; Siedetemperatur 80 bis 160° (60 mm). Die verdünnte alkoholische Lösung des Öls gab mit Eisenchlorid eine tief bräunlichrote Färbung.

Familie: VERBENACEAE.

759. Öl von Lantana Camara.

Die zu den *Verbenaceae* gehörige *Lantana Camara* L., die auch bei uns als Topfpflanze gezogen wird, ist auf Java[3]), Neu-Kaledonien[4]) und den Philippinen[5]) sowie in Britisch-Indien sehr verbreitet. Die Pflanze ist im südlichen Vorderindien zu einer wahren Plage geworden. In der Gegend von Bombay heißt sie „*Ghaneri*" und wird vom Volke auch als „Heliotrop des niederen Landes" bezeichnet[6]). 1000 kg Blätter geben 250 g Öl[4]). Nach R. F. Bacon[5]) scheint die Ausbeute je nach Alter, Jahreszeit

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 41.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 32 (1910), 83.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 77.
[4]) E. Heckel, Rev. cultures coloniales 8 (1901), 263.
[5]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 127.
[6]) Arch. der Pharm. 252 (1914), 1.

u. a. erheblich zu schwanken, da aus je 70 bis 110 kg Material Ausbeuten von 60,245 und 78 ccm Öl erhalten wurden. Das hellgelbe, im Geruch an Salbei erinnernde Öl hatte $d_{4°}^{30°}$ 0,9132; $\alpha_{D30°}$ +11,5°; $n_{D30°}$ 1,4913. 50 g Öl gaben bei der Fraktionierung 22 g vom Sdp. 125 bis 130° (12 mm), $n_{D30°}$ 1,4892, und 24 g vom Sdp. 130 bis 140° (41 mm), $n_{D30°}$ 1,4970.

Ein aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg stammendes Öl hatte andre Eigenschaften[1]): $d_{15°}$ 0,952, α_D —0° 24′.

Ein vom Indian Institute of Science in Bangalore der Firma Schimmel & Co.[2]) übersandtes Muster war aus Blüten gewonnen und stellte eine gelbe Flüssigkeit dar von wenig charakteristischem Geruch. Die sonstigen Eigenschaften des Öls waren: $d_{15°}$ 0,9274, α_D +14° 50′, S. Z. 0,9, E. Z. 24,3. Infolge starken Paraffingehalts gab es selbst mit 95 %igem Alkohol eine nur im Anfang klare Lösung, bei Zusatz von mehr als 0,5 Volumen Lösungsmittel trat starke Paraffinabscheidung ein. Da nur ein kleines Muster zur Verfügung stand, so mußte von einer genaueren Untersuchung, insbesondere von einer Acetylierung, Abstand genommen werden. Sie ist jedoch in dem oben genannten Institut ausgeführt worden. Die dort ermittelten Analysenzahlen waren: $d_{26°}$ 0,915, $n_{D26°}$ 1,4987, V. Z. 10, E. Z. nach Actlg. 43,65.

Die einzelnen Teile der in Vorderindien gewachsenen Pflanze sind von D. D. Kanga[3]) destilliert worden. Die Eigenschaften der aus den getrockneten und frischen Blüten sowie aus den Blättern gewonnenen Öle waren folgende:

Öl aus:	getrockneten Blüten	frischen Blüten	Blättern
Farbe	gelb	gelb	gelb
Geruch . . .	salbeiähnlich	ebenso	ebenso
Ausbeute . . .	0,07 %	—	0,2 %
Dichte	$d_{26°}$ 0,915	—	$d_{24°}^{24°}$ 0,9211
α_D	+23,9°	—	+1,96°
$n_{D26°}$	1,4987	1,5031	$n_{D27°}$ 1,48933
V. Z.	10	—	—
V. Z. nach Actlg.	43,6	—	—

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.

[2]) *Ibidem* Oktober **1913**, 65.

[3]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 1.

760. Öl von Lantana odorata.

Vom Department of Agriculture in Kingston haben **Schimmel & Co.**[1]) ein Öl aus den Blättern von *Lantana odorata* L. *(Verbenaceae)* erhalten, einem in Jamaica und überhaupt in Westindien wildwachsenden Strauch, dessen aromatische Blätter bei Erkältung, Katarrh, schlechter Verdauung u. dgl. als Tee, zu aromatischen Bädern und Gurgelwässern Verwendung finden. Die Ausbeute an Öl betrug 0,16 %, berechnet auf die bei 100° getrockneten Blätter. Die Farbe war citronengelb, der Geruch ysopartig, zugleich etwas an Ambra erinnernd. $d_{15°}$ 0,9149; $\alpha_D - 1° 36'$; $n_{D20°}$ 1,49630; E. Z. 4,7; E. Z. nach Actlg. 51,0; löslich in 6 bis 7 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Das Öl besteht in der Hauptsache aus oberhalb 200° siedenden Bestandteilen.

761. Verbenaöl.

Herkunft und Gewinnung. Das echte Verbenaöl aus den Blättern der in Spanien[2]), Südfrankreich und Zentralamerika als Zierpflanze kultivierten *Lippia citriodora* H. B. et K. *(Verbena triphylla* L'Hérit., *Aloysia citriodora* Ort., Familie der *Verbenaceae)* ist, da sein hoher Preis in keinem Verhältnis zum wirklichen Werte steht, kein regelmäßiges Handelsprodukt. Es kann in den meisten Fällen durch das viel billigere Lemongrasöl, das deshalb auch den Namen ostindisches Verbenaöl führt, ersetzt werden. Weil wirklich echtes Verbenaöl selten aufzutreiben ist, so sind die Angaben darüber mit einer gewissen Reserve aufzunehmen.

Die Ausbeute an Öl aus frischen Blättern beträgt 0,072[3]) bis 0,195 %[4]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 147.

[2]) Um die Stammpflanze des sogenannten spanischen Verbenaöls (Thyme Lemon oil) festzustellen, hat J. C. **Umney** (Perfum. Record **3** [1912], 212) authentisches Destillationsmaterial aus Spanien kommen und von E. M. **Holmes** untersuchen lassen, der es als *Thymus hyemalis* Lange erkannte. Die Art ist nahe verwandt mit *T. hirtus* Willd. und *T. vulgaris* L. Sie wurde von **Boissier** zu *T. Mastichina* L. gerechnet und von **Pourret** als eine Varietät *(hyemalis)* von *T. sparsifolius* betrachtet. In ihrem Habitus wechselt sie sehr, ist aber trotzdem leicht von den andern *Thymus*-Arten zu unterscheiden. In **Umneys** Artikel sind Abbildungen der ganzen Pflanze sowie der Blütenstände und Blütenteile enthalten.

[3]) E. **Theulier**, Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.

Herkunft	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	Aldehyd- bezw. Citralgehalt
1. Grasse[1]	0,900	−12° 38′	—	35 %
2. ? [2]	0,902	−12,7°	—	28 %
3. Grasse[3]	0,919	−16° 20′	—	20,8 %
4. „ [4]	—	−14° 16′	—	35,4 %
5. „ [5]	—	—	—	65 bis 70 %
6. „ [6]	0,912	−15°	—	37,5 %
7. ? [6]	0,905	−12°	—	26 %
8. ? [6]	0,918	−16°	—	21 %
9. Grasse[7]	0,905	−12° 30′	—	26 %
10. Spanien[7]	0,928	+2° 45′	—	13 %
11. „ [8] . . . . (Thyme Lemon Oil)	0,901	+18° 30′	—	20 %
12. „ [9] . . . . (Thyme Lemon Oil)	0,9085	+9° 45′	—	—
13. „ [10] . . .	0,9239	−5° 25′	1,49047	30 %
14. Australien[11] . .	0,894	−16°	—	74 %
15. ? [12] . .	0,881	−6°	—	—

Verbenaöl ist gewöhnlich nicht klar löslich in 70 und 80 %igem Alkohol, von 90 %igem ist meist 1 Vol. erforderlich, doch tritt bei Mehrzusatz manchmal Trübung ein. Die Öle 11 bis 13 lösten sich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der charakteristischste Bestandteil ist das Citral (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 195 bis 197°)[1], das nach P. Barbier[5] und F. Tiemann[13] sowie M. Kerschbaum[7] in zwei isomeren Formen in dem Öl enthalten ist.

---

[1] Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, I. Aufl. 1899, S. 774.
[2] Chemist and Druggist **50** (1897), 218.
[3] E. Theulier, Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.
[4] Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.
[5] P. Barbier, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 635.
[6] W. A. Wrenn, Perfum. Record **1** (1910), 283.
[7] M. Kerschbaum, Berl. Berichte **33** (1900), 886, 887.
[8] E. J. Parry u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **69** (1906), 481.
[9] Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 107.
[10] *Ibidem* Oktober **1913**, 103.
[11] Wahrscheinlich von *Lippia citriodora*. J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. **57** (1896), 257.
[12] J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff; Jahresb. f. Chem. **1863**, 546 u. 549.
[13] Berl. Berichte **33** (1900), 884.

E. Theulier[1]) fand in einem französischen Öl l-Limonen (Tetrabromid), Geraniol (Chlorcalciumverbindung; Oxydation zu Citral), ein Sesquiterpen und einen wahrscheinlich paraffinartigen Kohlenwasserstoff vom Smp. 62,5°. Nach Barbier[2]) enthält das französische Öl Myrcen.

Von M. Kerschbaum[3]) wurde aus spanischem Öl 1 % eines bis dahin unbekannten Ketons $C_{10}H_{16}O$ isoliert, das er Verbenon nannte. (Sdp. 103 bis 104° bei 16 mm; $d_{17°}$ 0,974; $\alpha_D + 66°$; n_D 1,49951; Semicarbazon, Smp. 208 bis 209°; Oxydation zu Norpinsäure, Smp. 173 bis 174°).

Ebenfalls spanisches Öl (Nr. 13 der vorstehenden Tabelle) lag einer von Schimmel & Co. ausgeführten Untersuchung zu Grunde[4]), durch die eine ganze Anzahl zum Teil neuer Bestandteile nachgewiesen wurde. 1. Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112 bis 113°). 2. l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°). 3. Citral. 4. Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°). 5. Verbenon. Der Gehalt des Öls an diesem Keton dürfte kaum 0,5 % betragen haben; es konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden, der Schmelzpunkt des Semicarbazons ließ sich nur auf 200 bis 202° bringen. 6. Ein Alkohol von charakteristischem, an Citronellol und Borneol erinnerndem Geruch, der vielleicht identisch ist mit einem im Cypressenöl vorkommenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$[5]). 7. d-Citronellol (Sdp. 224 bis 230°; Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 122 bis 124°). 8. Sesquiterpenverbindungen (40 bis 45 % des Öls) und zwar ein Kohlenwasserstoff, dessen Konstanten (Sdp. 256 bis 264°; $d_{15°}$ 0,9121; $\alpha_D - 14° 42'$; $n_{D20°}$ 1,49431) auf Caryophyllen hindeuteten, und ein Sesquiterpenalkohol (Sdp. 124 bis 126° bei 3 bis 4 mm; $d_{15°}$ 0,9717; $\alpha_D - 7° 52'$; $n_{D20°}$ 1,50101) der mit Phenylisocyanat ein flüssiges Phenylurethan lieferte.

Nach Roure-Bertrand Fils[6]) enthalten die Wurzeln 0,014 % ätherisches Öl, die Stengel 0,007 %, die Blütenstände 0,132 %.

---

[1]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.
[2]) *Ibidem* III. **21** (1899), 635.
[3]) Berl. Berichte **33** (1900), 886, 887.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 103.
[5]) *Ibidem* April **1913**, 44.
[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.

Das aus den Blütenständen gewonnene Öl hatte $\alpha_D -8°24'$ und bestand zu 29,6 % aus Citral.

Über die Bildung und Verteilung des ätherischen Öls in der Verbenapflanze haben E. Charabot und G. Laloue[1]) eine interessante Arbeit veröffentlicht.

762. Öl von Lippia urticoides.

Die wohlriechenden Blüten der in Brasilien einheimischen *Lippia urticoides* Steud. (Familie der *Verbenaceae*) geben nach Th. Peckolt[2]) bei der Destillation mit Dampf 0,063 % eines angenehm neroliähnlich riechenden Öls. $d_{23°}$ 0,908. Die alkoholische Lösung fluoresciert bläulich (Anthranilsäuremethylester?).

763. Öl von Vitex trifolia.

Die Blätter von *Vitex trifolia* L. (Familie der *Verbenaceae*) werden in Indien zu Bädern benutzt und als Heilmittel gegen verschiedene Krankheiten angewandt. Sie enthalten ein ätherisches Öl, das im botanischen Garten zu Buitenzorg dargestellt worden ist[3]).

Sein Geruch ist angenehm gewürzhaft, etwas campherartig. Letztere Eigenschaft wird durch Cineol bedingt, das durch die Jodol-Cineolreaktion als Bestandteil dieses Öls nachgewiesen wurde.

Die Eigenschaften des Öls[4]) sind: $d_{27,5°}$ 0,884, $\alpha_D -39,75°$. Im Destillationswasser war Methylalkohol enthalten.

764. Öl von Vitex Agnus-Castus.

Die Blätter des im Altertum von den Griechen als Aphrodisiacum benutzten Keuschlamm- oder Abrahamsstrauchs (Mönchspfeffers), *Vitex Agnus-Castus* L., sind von Schimmel & Co.[5]) destilliert worden. Sie erhielten 0,48 % ätherisches Öl von

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1906**, 10. — Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 640. — Compt. rend. **144** (1907), 808.

[2]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 469. — Die Blätter von *Lippia geminata* H. B. et Kth. enthalten 0,123 %, die von *L. microcephala* Cham. 0,006 % Öl. *Ibidem* 470, 471.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 74.

[4]) Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 39.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 125.

brauner Farbe und nicht unangenehmem, ysopartigem Geruch. Die Konstanten des Öls sind folgende: $d_{15°}$ 0,9010, α_D —7°55′, S. Z. 6,4, E. Z. 18,3, E. Z. nach Actlg. 58,4; löslich in 0,4 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols; es destillierte bei 4 mm Druck zwischen 31 und 120° über. An Bestandteilen wurde mit Sicherheit Cineol nachgewiesen, außerdem scheint es etwas Sabinen und ein Chinon zu enthalten, worauf aus der tiefbraunen Farbe der zwischen 50 und 86° (4 mm) siedenden Fraktion zu schließen ist.

Ein von H. Haensel[1]) hergestelltes Öl (Ausbeute 0,36 %) von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,8993, S. Z. 5, E. Z. 20,8, E. Z. nach Actlg. 56,5, enthielt Palmitinsäure, Pinen, Cineol, ein Sesquiterpen und wahrscheinlich einen leicht zersetzlichen Sesquiterpenalkohol.

Aus den Samen destillierte H. Haensel[2]) 0,47 % eines hellbraunen Öls von einem strengen, gewürzhaften Geruch. $d_{15°}$ 0,8960; S. Z. 7,41; E. Z. 24,0; E. Z. nach Actlg. 40,0.

Familie: LABIATAE.

765. Rosmarinöl.

Oleum Rorismarini. — Essence de Romarin. — Oil of Rosemary.

Herkunft. Der zur Familie der *Labiatae* gehörende Rosmarinstrauch, *Rosmarinus officinalis* L., ist im ganzen Mittelmeergebiet verbreitet.

Gewinnung. Man unterscheidet im Handel hauptsächlich drei Sorten Rosmarinöl, das italienische, das französische und das spanische.

Das italienische oder richtiger dalmatische Rosmarinöl wird auf den an der dalmatischen Küste gelegenen Inseln Lissa, Lesina, Solta und Torcola, auf denen der Rosmarin wild wächst und große Strecken Landes bedeckt, gewonnen[3]). Wenn es notwendig ist, wird der Bestand dort durch Anpflanzungen erhalten oder vermehrt.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1477.

[2]) *Ibidem* **1910**, I. 1612.

[3]) Vgl. auch C. O. Cech, Dinglers Polytechn. Journal **229** (1878), 466 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 69; April **1903**, 70.

Das meiste Öl wird auf Lesina hergestellt; in zweiter Linie kommt Lissa in Betracht. Die „Rosmarinwälder" sind Eigentum

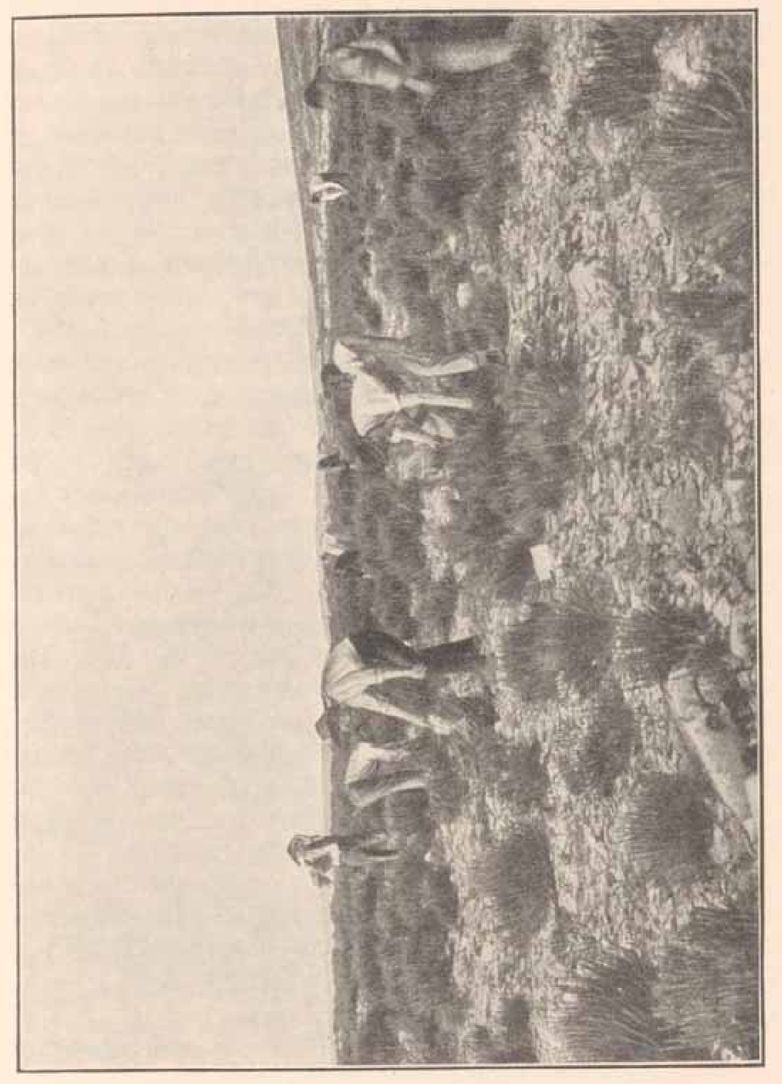


Fig. 29. Rosmarin-Ernte auf der Insel Lesina (Dalmatien).

der Gemeinden, von denen die Berechtigung zur Ölgewinnung an den Meistbietenden versteigert wird. Die Benutzung der Wälder ist durch gesetzliche Bestimmungen geregelt und zwar

so, daß nur alle 3 Jahre eine vollständige Ausnutzung stattfinden darf; in den beiden folgenden Jahren ist eine teilweise Schonzeit, in der nur wenig Öl destilliert wird. Das Kraut (Zweige und Blätter) wird im Juni geschnitten, also wenn die von Februar bis April dauernde Blüte längst vorüber ist. Nachdem die Zweige 14 Tage bis 4 Wochen lang an der Sonne getrocknet worden sind, werden die Blätter abgestreift oder gedroschen. Der Rosmarinstrauch wächst auf Lesina nur auf der westlichen Hälfte der Insel, östlich von Gelsa kommt er in größeren Mengen nicht vor. Den Mittelpunkt für die Gewinnung des Rosmarinöls und seinen Handel auf dieser Insel bilden die Orte Brusje und Grabje. Die Leute von Brusje gehen gelegentlich mit ihren Blasen nach Solta, um dort zu destillieren, während die Einwohner von Grabje zu diesem Zweck die Halbinsel Pellegrino (Westspitze von Lesina) und die Insel Torcola aufsuchen. Die ältere Art der Destillation geschieht in Branntweinblasen über freiem Feuer. Diese Blasen haben den Vorzug, daß sie überall dort, wo Rosmarin wächst, aufgestellt werden können, daß also das Material nicht über weitere Strecken zur Destillationsstelle hingeschafft werden muß, was bei dem Fehlen von fahrbaren Wegen auf den Dalmatiner Inseln sehr in Betracht kommt.

Neuerdings gibt es sowohl in Brusje wie in Grabje moderne Dampfdestillierapparate (Fig. 30), die mit Hilfe eines feststehenden Dampfkessels betrieben werden. Sie arbeiten zweckentsprechender als die beweglichen Blasen und gewähren eine um 30 % höhere Ölausbeute. Diese beträgt bei einer Füllung von 120 bis 130 kg Blättern 1,5 bis 2,5 kg Öl, also 1,2 bis 2 %. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus Dalmatiner Rosmarinblättern 1,4 bis 1,7 %.

Auf Lissa findet die Haupternte in vierjährigen Zeiträumen statt. Destilliert wird hier nur über freiem Feuer. Von dem Hafen Cittavecchia auf Lesina wird das Öl in Blechkannen nach Triest verschifft und kommt von hier, häufig mit Terpentinöl verfälscht, in den Welthandel.

Über die Größe der Produktion des dalmatischen Rosmarinöls gibt es keine Statistik. Nach Erkundigungen, die an Ort und Stelle eingezogen wurden, sollen in den Jahren, in denen der

[1]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. **235** (1897), 586.

volle Ertrag geerntet wird, 20000 kg Öl erzeugt werden. Diese Schätzung stimmt mit einer früheren Angabe F. A. Flückigers überein[1]).

Im Jahre 1901 sollen etwa 12000 kg[2]), 1903 17000 kg[3]) Öl dargestellt worden sein.

Als feiner im Geruch gilt das französische Rosmarinöl, das hauptsächlich in den Departements Hérault, Gard, Drôme, Bouches du Rhône, Var, Alpes-Maritimes und Basses-Alpes gewonnen wird. Die Hauptmenge an Öl liefern die beiden zuerst genannten Departements. Hier wird der aufrechte Strauch bis 2 m hoch und bildet zusammen mit *Thymus vulgaris* das Unterholz lichter Abhänge[4]). Die Destillation geschieht in derselben Weise in ambulanten Blasen, wie sie bei Lavendelöl beschrieben ist. Schimmel & Co.[5]) erhielten bei der Destillation aus trocknen, französischen Rosmarinblättern 2 %, aus Blüten 1,4 % Öl.

In neuerer Zeit hat das spanische Rosmarinöl sehr an Bedeutung gewonnen. Es wird jetzt in großen Mengen in den Gebirgen der Provinzen Granada und Murcia und im Küstendistrikt der Provinz Sevilla hergestellt. Das an der Küste gewonnene Öl zeichnet sich aber unvorteilhaft durch sein niedriges spez. Gewicht und seine mangelhafte Löslichkeit aus[6]). Die in den Bergregionen verbreiteten Tomillares[7]) sind zum Teil Rosmarinheiden, die oft nur aus *Rosmarinus officinalis (Romèro)*, oft aber aus diesem mit verschiedenen andern Labiaten, besonders dem Spiklavendel, *Lavandula Spica* DC. und *Salvia lavandulifolia* Vahl bestehen[8]). Sie werden häufig mitdestilliert, woraus sich die sehr wechselnde Beschaffenheit des spanischen Rosmarinöls erklärt. Die Destillation, die von April bis Oktober dauert[6]), wird in den bei Thymianöl abgebildeten Blasen, die mit

[1]) *Ibidem* **222** (1884), 476.

[2]) Chemist and Druggist **61** (1902), 220.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 82.

[4]) Arch. der Pharm. **222** (1884), 475.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, Tabelle im Anhang S. 34.

[6]) Perfum. Record **3** (1912), 61.

[7]) Unter Tomillares versteht man Felsenheiden mit vorherrschend verholzten Labiaten. M. Rikli, Botanische Reisestudien von der spanischen Mittelmeerküste. Zürich 1907, S. 34.

[8]) M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel. Leipzig 1896, S. 156, 160 usw.

freiem Feuer geheizt werden, ausgeführt; es wird sowohl frisches wie getrocknetes Kraut verarbeitet.

Die Menge des jährlich erzeugten spanischen Rosmarinöls wird auf etwa 25000 kg geschäzt.

Das englische[1]) Rosmarinöl, das in Mitcham, Market Deeping und Ampthill in sehr geringer Menge aus kultivierten Pflanzen gewonnen wird, kommt für den Handel kaum in Frage.

Zusammensetzung. Im Rosmarinöl sind folgende Körper aufgefunden worden: 1. α-Pinen, 2. Camphen, 3. Cineol, 4. Campher, 5. Borneol.

Da die bisherigen Untersuchungen stets auf einzelne Bestandteile gerichtet waren, so dürften durch eine nochmalige Analyse des ganzen Öls in ihm wohl noch andre Substanzen nachgewiesen werden.

α-Pinen. Nach der Angabe von G. Bruylants[2]) sollte Rosmarinöl 80 % eines linksdrehenden, von 157 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ enthalten. Aus dem niedrigen spez. Gewicht 0,885, aus der Linksdrehung sowie aus der großen Menge des erhaltenen Terpens geht zweifellos hervor, daß das Öl, an dem diese Untersuchung ausgeführt wurde, ausgiebig mit französischem Terpentinöl verfälscht war. Da es wegen des häufig vorkommenden Terpentinölzusatzes wichtig war, zu wissen, ob reines Rosmarinöl Pinen enthält, untersuchten E. Gildemeister und K. Stephan[3]) die niedrigst siedenden Anteile eines aus Dalmatiner Rosmarinblättern von ihnen selbst destillierten Öls. Der nach mehrfachem Fraktionieren bei 156 bis 158° siedende Teil ($d_{15°}$ 0,867; $\alpha_D + 2°30'$) gab beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung ein Nitrosochlorid, das mit Benzylamin Pinennitrolbenzylamin (Smp. 122 bis 123°) lieferte, woraus hervorgeht, daß Pinen — wahrscheinlich ein Gemenge von d- und l-α-Pinen — ein Bestandteil des Rosmarinöls ist.

---

[1]) Vgl. E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **12** (1881), 238 und III. **20** (1890), 581. — J. C. Sawer, Odorographia. Vol. I. p. 370. — H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 599, 695; **85** (1910), 541. — Perfum. Record **4** (1913), 366.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **29** (1879), 508; Pharmaceutical Journ. III. **10** (1879), 327; Jahresb. d. Chem. **1879**, 944.

[3]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 586.

Camphen. Die Fraktion vom Sdp. 160 bis 162° ($d_{15°}$ 0,875; α_D —0° 45′) wurde mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Nach dem Verseifen des Reaktionsprodukts wurde Isoborneol vom

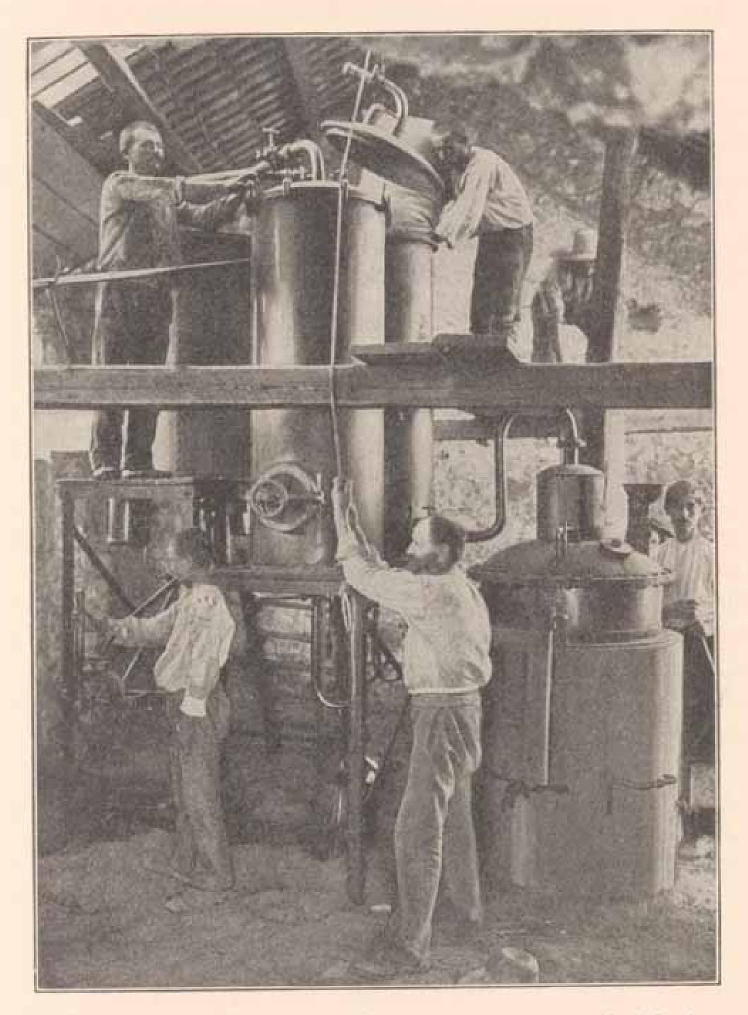


Fig. 30. Dampf-Destillierapparat für Rosmarinöl auf der Insel Lesina.

Smp. 211 bis 212° erhalten, das durch Kochen mit Chlorzink in Benzollösung in das bei 159 bis 160° siedende, bei ungefähr 50° schmelzende Camphen zurückverwandelt wurde. Demnach

ist im Rosmarinöl als zweites Terpen Camphen, und zwar, nach der geringen Drehung der Fraktion zu schließen, inaktives Camphen enthalten.

Ein in Dalmatien destilliertes Rosmarinöl des Handels gab bei der Untersuchung dieselben Resultate; es wurden Pinen und Camphen nachgewiesen. Der nach Acetaldehyd riechende Vorlauf (von 40 Kilo) dieses Öls, der unter 150° siedete, entfärbte fuchsinschweflige Säure und war teilweise in Wasser löslich. Das nichtlösliche Öl wurde mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, wobei ein deutlicher Geruch nach Linalylacetat wahrgenommen wurde. Dies Verhalten deutet auf das Vorhandensein von olefinischen Terpenen hin, wie sie im Bayöl, Hopfenöl und Origanumöl usw. vorkommen[1]).

Cineol. In dem von 176 bis 182° siedenden Anteil des Rosmarinöls fand E. Weber[2]) Cineol, $C_{10}H_{18}O$, auf und isolierte diesen Körper mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung. Der Nachweis wurde durch Darstellung des Dipententetrabromids, $C_{10}H_{16}Br_4$ (Smp. 123,5 bis 124°), sowie des Dipentendijodhydrats, $C_{10}H_{18}J_2$, vom Smp. 78,5 bis 79° geführt.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Fraktion vom Sdp. 171 bis 176° erhielt Weber das bei 49 bis 50° schmelzende Dipentendichlorhydrat. Diese Verbindung kann sowohl dem Cineol, wie etwa vorhandenem Dipenten seine Entstehung verdanken; da aber die genannte Fraktion nach der Analyse ziemlich viel Terpen enthielt, so ist die Bildung des Chlorhydrats möglicher Weise auf Dipenten (Tereben von Bruylants?) zurückzuführen.

Campher und Borneol. Der Campher wurde zuerst von A. Lallemand[3]) im Rosmarinöl beobachtet. J. de Montgolfier[4]) zeigte, daß der Rosmarincampher ein Gemisch der rechts- und der linksdrehenden Modifikation sei. Bruylants[5]) fand, daß das aus den hochsiedenden Fraktionen des Öls auskristallisierende Stearopten nicht allein aus Campher bestand, sondern auch Borneol enthielt. In dem Öl, das, wie vorhin erwähnt wurde,

[1]) Gildemeister u. Stephan *loc. cit.*

[2]) Liebigs Annalen **238** (1887), 89.

[3]) *Ibidem* **114** (1860), 197.

[4]) Bull. Soc. chim. II. **25** (1876), 117; Chem. Zentralbl. **1876**, 102.

[5]) *Loc. cit.*

stark verfälscht war, ermittelte Bruylants 4 bis 5 % Borneol und 6 bis 8 % Campher. Reines Öl muß demnach erheblich mehr von diesen beiden Körpern enthalten. Gildemeister und Stephan[1]) bestimmten den Borneolgehalt durch Acetylieren und fanden in zwei Fällen 16,8 und 18,8 %. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß Rosmarinöl keine andern Alkohole, wie Linalool oder Geraniol, enthält.

Nach A. Haller[2]) trennt man Campher von Borneol, indem man letzteres durch Erhitzen mit Bernsteinsäure in den sauren Bernsteinsäureester überführt. Das im Rosmarinöl enthaltene Borneol ist, wie Haller nachwies, ebenso wie der Campher, ein Gemenge der beiden entgegengesetzt drehenden optischen Isomeren.

Nach der durch Kochen mit Kalilauge erhaltenen Verseifungszahl zu schließen, enthält Rosmarinöl kleine Mengen von Estern, vermutlich des Borneols. Die an den Alkohol gebundene Säure ist noch nicht ermittelt.

Eigenschaften. Über das spezifische Gewicht und die optische Drehung der Handelsöle (dalmatisches, französisches und spanisches) läßt sich im allgemeinen Folgendes sagen: Das spez. Gewicht liegt meist zwischen 0,900 und 0,920, bisweilen ist es auch etwas niedriger, jedenfalls aber nicht unter 0,894. Die opt. Drehung ist meist rechts (bis + 15°). An zweifellos reinen, französischen und spanischen Rosmarinölen ist auch wiederholt Linksdrehung (s. später) beobachtet worden, in der Mehrzahl der Fälle ist aber die Linksdrehung die Folge einer Verfälschung mit Terpentinöl.

Ferner zeigen die bei der fraktionierten Destillation rechtsdrehender Öle im Ladenburgkölbchen zuerst übergehenden 10 % gewöhnlich Rechtsdrehung, während manchmal auch bei unverfälschten diese 10 % nach links drehten. Den Grund für dies merkwürdige Verhalten kennt man noch nicht. A. Birckenstock[3]) glaubt, daß der Jahreszeit ein Einfluß auf das Rotationsvermögen des Öls in der Pflanze zukommt, da er bei französischen

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

[3]) Moniteur scientif. Quesneville, Mai **1906**, 353; Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 231.

Destillaten beobachtete, daß das im Frühjahr destillierte Öl nach links drehte oder doch weniger stark nach rechts als die im Herbst aus Pflanzen derselben Gegend dargestellten Öle.

Französische Destillate von A. Birckenstock	$d_{15°}$	α_D des Öls	α_D der ersten 10 %
Hérault, Frühling (April)	0,9121	+ 6° 32′	— 4° 10′
Hérault, Sommer (Juli)	0,9115	+ 8° 17′	— 0° 28′
Hérault, Herbst (Ende November)	0,9086	+ 11°	+ 1° 58′
Cannes, Frühling (13. April) . .	0,9130	— 0° 57′	— 13° 38′
Cannes, Sommer (Ende Juni) . .	0,9118	+ 5° 57′	— 2° 4′

Zu verallgemeinern sind diese Beobachtungen aber nicht, denn die mit spanischem Material angestellten Versuche gaben ein entgegengesetztes Ergebnis, indem sowohl im Frühjahr wie im Herbst die ersten 10 % höher als das ursprüngliche Öl drehten.

Spanische Destillate von A. Birckenstock	$d_{15°}$	α_D des Öls	α_D der ersten 10 %
Mai	0,8851	+ 9° 47′	+ 14° 29′
Oktober	0,9031	+ 3° 12′	+ 3° 30′

Die englischen, aus kultiviertem Rosmarin destillierten Öle scheinen überwiegend linksdrehend[1]) zu sein, seltner, auch wenn die Destillation im Herbst stattfand[2]), rechtsdrehend[3]).

Auch das gewöhnlich stark rechtsdrehende spanische Öl zeigt, wie Schimmel & Co.[4]) an einem eigenen Destillat feststellten, mitunter Linksdrehung (α_D — 2° 50′).

Da die Eigenschaften der drei hauptsächlichsten Handelsöle verschieden sind, so sollen sie hier getrennt aufgeführt werden.

DALMATINER ROSMARINÖL. $d_{15°}$ 0,894 bis 0,912, meist nicht unter 0,900; α_D rechts, + 0° 43′ bis + 5° 53′; nur zweimal wurden bei über 100 Untersuchungen höhere Werte (+ 7° 20′ und + 11° 23′), und ein einziges Mal schwache Linksdrehung beobachtet (— 1°; α_D der ersten 10 % ± 0°).

α_D der ersten 10 %[5]) rechts, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, ein einziges Mal schwach links (— 0° 28′).

[1]) J. C. Sawer, Odorographia, Vol. I. p. 370.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 83, Anm. 1.

[3]) H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 599, 695; **85** (1910), 541. — Perfum. Record **4** (1913), 366.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 93.

[5]) Näheres unter Prüfung auf S. 448.

$n_{D20°}$ 1,466 bis 1,468; S. Z. bis 0,7; E. Z. 5 bis 20 = 1,8 bis 7 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 30 bis 50 = 8,4 bis 14,3 % $C_{10}H_{18}O$. Meist lösl. in 80 %igem Alkohol (1 bis 8 Vol.). Von 90 %igem genügt gewöhnlich 0,5 Vol. oder auch weniger zur Lösung, vereinzelt ist aber bis zu 1 Vol. erforderlich.

FRANZÖSISCHES ROSMARINÖL. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,920; α_D meist rechts, bis +13° 10′, ganz vereinzelt aber auch schwach links; α_D der ersten 10 % gewöhnlich rechts, bald höher und bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, selten schwach links; $n_{D20°}$ 1,467 bis 1,472; S. Z. bis 1,6; E. Z. 3 bis 14 = 1 bis 4,9 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 29 bis 42 = 8 bis 11,3 % $C_{10}H_{18}O$. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Dalmatiner Öl.

SPANISCHES ROSMARINÖL[1][2][3][4]. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,920, aber öfter etwas unter 0,9; α_D −5° 10′ bis +11° 30′, meist rechts; α_D der ersten 10 % bald rechts, bald links. S. Z. bis 1,5; E. Z. 2,3 bis 16,7 = 0,8 bis 5,8 % Ester; E. Z. nach Actlg. 35 bis 50 = 9,8 bis 14,3 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Löslichkeit wie bei dem französischen Öl.

Das manchmal im Handel als „Rosmarinöl courant" angebotene Öl ist entweder das Destillat von Rosmarin und spanischem Salbei[5]) oder von letzterem allein. Die Konstanten derartiger Öle sind folgende: $d_{15°}$ 0,9258 bis 0,9356, α_D +14 bis +29°, α_D der ersten 10 % +0° 40′ bis +12°, $n_{D20°}$ 1,469 bis 1,471, S. Z. bis 1,0, E. Z. 30,7 bis 50,9 = 10,7 bis 17,8 % Ester; löslich in 0,7 bis 2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, einzelne Öle auch schon in 70 %igem Alkohol (3 bis 5 Vol.).

Weniger Bedeutung haben die folgenden Öle:

Tunesisches Rosmarinöl[3][6]. $d_{15°}$ 0,914 bis 0,926; α_D −0° 50′ bis +3° 40′; E. Z. 4,8 bis 8,4 = 1,7 bis 2,9 % Ester; E. Z. nach Actlg. 43,4 bis 53,2 = 12,3 bis 15,24 % Ester; löslich in 1 bis 1,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 93.

[2] A. Birckenstock, Moniteur scientifique de Quesneville, Mai **1906**, 353.

[3] P. Jeancard u. C. Satie, Americ. Perfumer **6** (1911), 6.

[4] E. J. Parry u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **68** (1906), 671.

[5] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 83.

[6] *Ibidem* Oktober **1905**, 61.

Englisches Rosmarinöl[1]. $d_{15°}$ 0,901 bis 0,924; α_D —9°35′ bis +2°32′.

Griechisches Rosmarinöl[2] (2 Öle). $d_{15°}$ 0,910 bis 0,915; α_D +1°7′ bis +1°37′; α_D der ersten 10% —1°30′ bis —4°10′; S. Z. 0,5; E. Z. 5,0; E. Z. nach Actlg. 22 (S. Z., E. Z., E. Z. nach Actlg. je 1 Bestimmung); löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols.

Corsisches Rosmarinöl[3]. $d_{15°}$ 0,9018; α_D +17°32′; α_D der ersten 10% +15°32′; E. Z. 36,0; E. Z. nach Actlg. 83; löslich in 1 Vol. 90%igen Alkohols und mehr.

Sardinisches Rosmarinöl[3]. $d_{15°}$ 0,9028; α_D +17°20′; α_D der ersten 10% +14°; S. Z. 1,0; E. Z. 32,9; löslich in 10 Vol. und mehr 80%igen Alkohols.

Prüfung. Bei der Prüfung des Rosmarinöls ist besonders darauf zu achten, daß das spezifische Gewicht und das Drehungsvermögen den unter Eigenschaften gemachten Angaben entsprechen. Terpentinöl, gleichgültig welcher Herkunft, bewirkt eine Erniedrigung des spezifischen Gewichts. Französisches Terpentinöl wird, falls nicht ganz unbedeutende Mengen zugegen sind, durch die Umkehr des Drehungswinkels nach links erkannt. Um kleine Zusätze, die das spez. Gewicht nicht unter 0,900 herabmindern und die Drehung nicht nach links umkehren, zu ermitteln[4], fraktioniert man von 50 ccm des Öls 5 ccm langsam in dem im Bd. I, S. 585 beschriebenen Ladenburg-Kölbchen ab und prüft das Destillat im Polarisationsapparat. Bei reinen Rosmarinölen wird man in der Regel Rechtsdrehung der niedrigst siedenden 10% beobachten, während diese bei Anwesenheit selbst geringfügiger Mengen französischen Terpentinöls links drehen. (Siehe auch S. 445.)

Zur Verfälschung werden auch vielfach Fraktionen des Campheröls[4] benutzt, durch die jedoch meist irgend eine charakteristische Eigenschaft des Rosmarinöls, entweder das Drehungsvermögen (das meist erhöht wird) oder das spez. Gewicht, oder die Löslichkeit in 80%igem Alkohol verändert wird.

[1] R. A. Cripps, Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 937. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 83. — H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 599; **85** (1910), 541. — Perfum. Record **2** (1911), 141.

[2] Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 91.

[3] Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[4] Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 46. — Vgl. *ibidem* April **1905**, 69, und Perfum. Record **4** (1913), 270.

766. Öl von Prostanthera cineolifera.

Die zu den Labiaten gehörige Gattung *Prostanthera* zählt etwa 50 Arten, die alle in Australien endemisch sind. Die Art *P. cineolifera* ist zuerst von R. T. Baker und H. G. Smith[1]) beschrieben worden. Das frische Kraut lieferte ihnen 0,71 % gelbliches Öl, das sich an der Luft nach kurzer Zeit braun färbte. d_{15° 0,9204; n_{D20° 1,4711. Das von Phenolen und Aldehyden befreite Produkt zeigte $\alpha_D + 4,1°$; V. Z. 9,9; V. Z. nach Actlg. 34,2. Beim Verseifen des acetylierten Öls in der Kälte betrug die V. Z. 18,3. In den Verseifungslaugen der hochsiedenden Anteile des nicht acetylierten Öls war Essigsäure enthalten. Von Phenolen wurden sowohl Carvacrol wie Thymol gefunden. Ferner enthält das Öl Cuminaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 126 bis 127°), p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155°), Pinen (?) und als Hauptbestandteil Cineol (ungefähr 61 %, nach der Resorcinmethode bestimmt).

Schimmel & Co. untersuchten ein von Baker und Smith eingesandtes Muster. Es war eine hellbraune, ähnlich wie Eucalyptus- oder Cajeputöl riechende Flüssigkeit: d_{15° 0,9477, $\alpha_D + 3°58'$, n_{D20° 1,47319, S. Z. 2,7, E. Z. 17,4, lösl. in 1 Vol. u. m. 80 %igem Alkohol. Der Cineolgehalt betrug ca. 35 % (Resorcinmethode), der Phenolgehalt etwa 2 %.

767. Lavendelöl.

Oleum Lavandulae. — Essence de Lavande. — Oil of Lavender.

Herkunft. Der im Mittelmeergebiet sehr verbreitete echte Lavendel, *Lavandula vera* DC. (*L. officinalis* Chaix; *L. Spica* var. α L.; *L. angustifolia* Mnch.) bedeckt in den Seealpen Südfrankreichs, besonders in Höhen von über 700 bis 800 m, große Strecken Landes und ist dort als „lavande véritable" oder als „lavande femelle"[2]) bekannt. Wie L. Lamothe in seiner Broschüre über den Lavendel[3]) angibt, teilt Jordan den echten Lavendel in

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 46 (1912), 103. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 87.

[2]) Die Bezeichnung „femelle" soll lediglich einen Größenunterschied, keinen Geschlechtsunterschied, gegenüber dem „mâle" genannten Spiklavendel zum Ausdruck bringen.

[3]) Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

zwei Unterabteilungen. Er unterscheidet *Lavandula fragrans*[1]) (lavande odorante, l. moyenne) und *Lavandula delphinensis* Jord. (petite lavande, l. fine)[2]), die das beste Öl liefert. Die erstere dieser beiden Abarten ist sehr verbreitet; sie findet sich in den niedrigeren Höhenlagen, während *L. delphinensis* ausschließlich in den höchstgelegenen Regionen vorkommt.

Daneben tritt nun noch eine Kreuzung zwischen *L. latifolia* (Spik) und *L. fragrans* auf, die von Reverchon[3]) *L. hybrida*, von C. Chatenier *L. fragrans* × *latifolia* und von Briquet[4]) *L. Burnati* genannt wird (grosse lavande, l. bâtarde, lavandin, spigoure).

Die Destillateure haben nach Lamothe für die verschiedenen Lavendelsorten folgende Bezeichnungen:

1. Petite lavande. Sie liefert das beste Öl und ist widerstandsfähiger und anspruchsloser als die beiden folgenden, in niedrigeren Regionen vorkommenden Arten.

2. Lavande moyenne. Liefert ein weniger feines, aber immer noch brauchbares Lavendelöl.

3. Grosse lavande. Bastard, gibt ein minderwertiges Öl. Nicht zu verwechseln hiermit ist die grande lavande (Spik).

Gewinnung. Die seit alters her in Frankreich gebräuchliche Gewinnungsart für Lavendelöl ist das für den Wanderbetrieb sehr bequeme und deshalb auch in den meisten andern Ländern übliche Wasser-Destillationsverfahren (Fig. 33 bis 36). Hierbei wird das Pflanzenmaterial zusammen mit Wasser in eine kupferne Blase getan und über freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Es ist insofern vorteilhaft, als die Destilliergeräte leicht von einer Stelle an die andere gebracht werden können und man in der Lage ist, immer dort zu destillieren, wo genügend Pflanzen vorhanden sind. Man vermeidet also einen langen Transport des Destillationsmaterials. Mit Hilfe dieser Wasserdestillation werden aber nur Lavendelöle bis zu etwa 40 % Ester erhalten, weil jede einzelne Destillation sehr lange dauert und das Linalylacetat während

---

[1]) *L. fragrans* Jord. ist im Index Kewensis nicht erwähnt, wohl aber *L. fragrans* Salisb., die als synonym mit *L. Spica* Cav. angegeben wird.

[2]) = *L. delphinensis* [Juss.] Briq.?

[3]) Nach dem Index Kewensis sind *L. hybrida* Reverchon und *L. delphinensis* identisch mit *L. Spica* Cav.

[4]) In Englers Pflanzenfamilien (Bd. IV, 3a, S. 228).

dieser Zeit der verseifenden Wirkung des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wendet man jedoch die Dampfdestillation an,

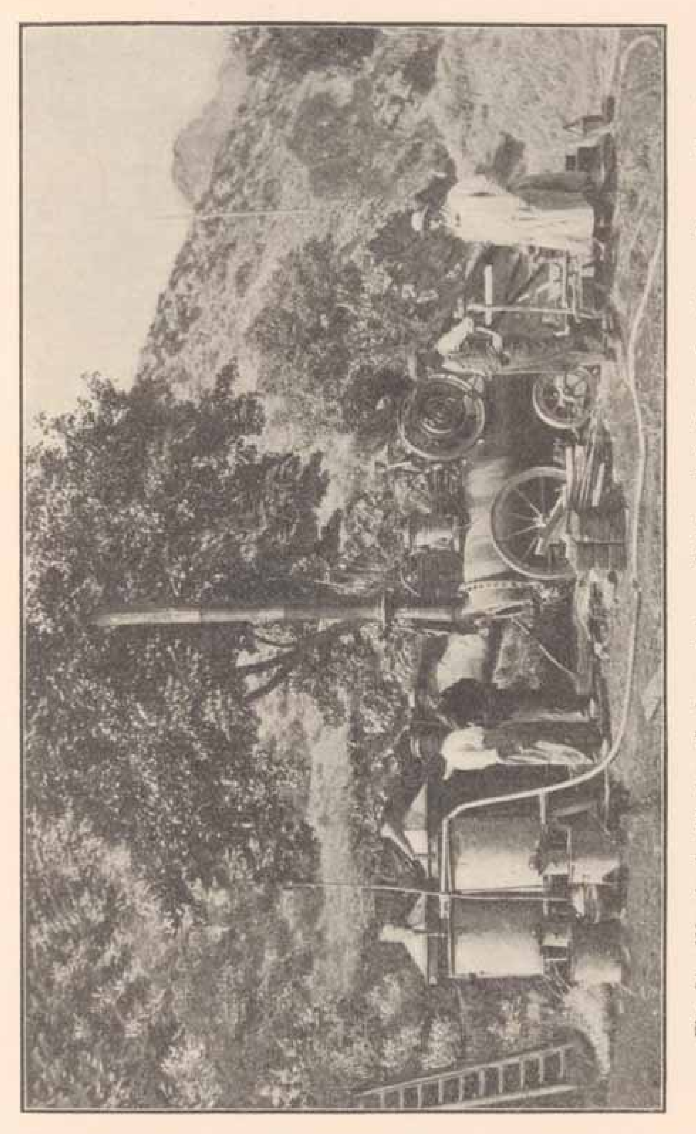


Fig. 31. Wanderdestillation für Lavendel von Schimmel & Co. in Castellane (Basses-Alpes).

d. h. destilliert man die in Blasen gefüllten Blüten möglichst rasch mit Wasserdampf, der in einem besondern Dampfkessel

entwickelt wird, so erhält man nicht nur eine höhere Ölausbeute, sondern auch bedeutend wertvollere Öle, d. h. solche mit einem Estergehalt von 50 bis 55, ja sogar bis 60 %.

Schimmel & Co. waren die ersten, die den fundamentalen Unterschied der beiden Destillationsarten erkannten und im Jahre 1905 in Barrême (Département Basses-Alpes) eine Fabrik errichteten (siehe Abbildung auf S. 453), in der Lavendelöl nach dem Wasserdampfverfahren hergestellt wird.

Welchen Einfluß die Art der Destillation auf die Erhaltung der Ester hat, ist von Schimmel & Co.[1]) experimentell festgestellt worden. Ganz bedeutend war der Unterschied im Estergehalt der Öle, als dasselbe Material einerseits mit Dampf destilliert wurde, andrerseits nach der in Südfrankreich üblichen Wasserdestillationsmethode. Im letzteren Falle wurde unter Verwendung eines der dort gebräuchlichen Apparate in der gewöhnlichen Weise verfahren, indem 50 bis 60 kg Blüten mit der gleichen Menge Wasser — bei trockenen Blüten nimmt man etwas mehr Wasser — übergossen, destilliert, und 16 l Destillat aufgefangen wurden. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

		Ölausbeute %	$d_{15°}$	α_D	% Ester	Löslichkeit in 70%igem Alkohol.
1.	Dampfdestillation	0,81	0,8894	−8° 4′	50,9	Löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. mit schwacher Opalescenz.
	Wasserdestillation	0,71	0,8871	−6° 47′	44,0	Löslich in 3 Vol. u. m.
2.	Dampfdestillation	0,82	0,8905	−8°	53,7	Löslich in ca. 7 Vol. u. m. mit schwacher Trübung.
	Wasserdestillation	0,75	0,8880	−6° 21′	43,6	Löslich in 3,3 Vol. u. m.

Der Esterverlust beim alten Destillationsverfahren gegenüber der Dampfdestillation ist also sehr erheblich und beträgt in dem einen Falle 7, im andern sogar 10 %; ferner ist bei der Dampfdestillation naturgemäß auch die Ausbeute an Öl etwas größer.

Bedarf nach diesen Ergebnissen der Vorzug der Dampfdestillation keiner besonderen Erörterung mehr, so ist nun weiterhin die Destillationsgeschwindigkeit aus dem obenerwähnten Grunde von Bedeutung für die Erhaltung der Ester,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 71.

wie zahlreiche Versuche bestätigten. Je schneller destilliert wird, desto größer ist der Gehalt an Linalylacetat. Entsprechend der

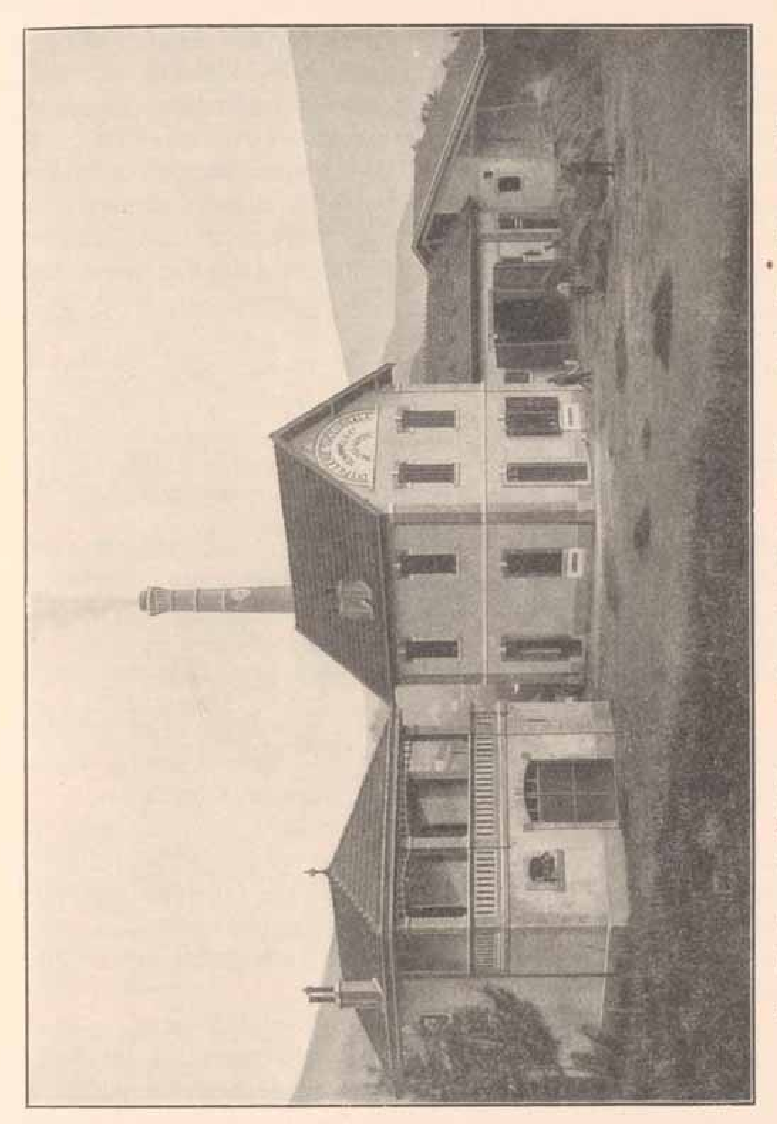


Fig. 32. Lavendelölfabrik von Schimmel & Co. in Barrême nach der Vergrößerung 1912.

Destillationsgeschwindigkeit wurden aus demselben Lavendel bis um 4 % esterreichere Öle erhalten.

Die Ausbeute an Öl beträgt bei frischen Blüten um 0,8 %, bei trockenen bis zu 1,5 %. Beim Trocknen erleiden die Blüten einen erheblichen Gewichtsverlust, der je nach der Dauer des Trocknens zu 35 bis 47 % ermittelt wurde. Dabei geht nicht nur Wasser verloren, sondern auch ein Teil des Öls, wie durch Umrechnung der Ölausbeute auf das frische Destillationsmaterial festgestellt wurde. Da außerdem trockner Lavendel ein spezifisch schwereres und esterreicheres Öl gibt als derselbe Lavendel im frischen Zustande, so ergibt sich, daß die Blüten hierbei fast nur an den leichtest flüchtigen Ölanteilen (Terpene) einbüßen. Die folgende Tabelle mag zur näheren Erläuterung des Gesagten dienen.

Art des Lavendels	Verlust beim Trocknen.	Ölausbeute, bezogen auf frische Blüten	$d_{15°}$	α_D	% Ester	Löslichkeit in 70%igem Alkohol
1. a) Frische Blüten . .		0,84 %	0,8891	—7°20′	50,3	Löslich in 6 Vol. u. m. mit leichter Trübung, bei 10 Vol. noch opalescierend.
1. b) Dieselben nach 1½-tägigem Trocknen .	35 %	0,79 %	0,8905	—7°33′	51,8	
2. a) Frische Blüten . .		0,87 %	0,8859	—9°4′	46,9	Löslich in ca. 4,5 Vol. u. m. mit Opalescenz.
2. b) Dieselben nach 4tägigem Trocknen	47 %	0,79 %	0,8884	—9°33′	49,2	
3. a) Frische Blüten . .		0,80 %	0,8875	—8°10′	47,1	Lösl. in 3 Vol. u. m.
3. b) Dieselben nach 5tägigem Trocknen	47 %	0,72 %	0,8899	—8°44′	51,1	Lösl. in 4,2 Vol. u. m.

Kleine Verluste an Ester treten allerdings beim Trocknen der Lavendelblüten auch ein, doch sind sie nur gering und betragen zwischen 10 und 25 % des gesamten Ölverlustes.

Aus allem, was im vorstehenden über die Destillation von Lavendel gesagt ist, geht demnach hervor, daß bei gleichzeitig größter Ölausbeute das esterreichste Öl erhalten wird, wenn die Lavendelblüten in ganz frischem Zustande verarbeitet und mit Wasserdampf so schnell wie möglich destilliert werden.

Die Destillation findet während der Zeit statt, wo der Lavendel in voller Blüte steht, d. h. von Anfang Juli bis Anfang September. Über diese Zeit hinaus zu destillieren, ist im allgemeinen nicht ratsam, da dann die Qualität des Lavendels abnimmt, indem die Inflorescenzen blütenärmer werden; hiermit Hand in Hand geht ein Rückgang in der Ölausbeute.

Zur Verwendung kommen nicht die Blüten allein, sondern der ganze Blütenstand einschließlich der oberen grünen Pflanzenteile. Streng genommen, sollen diese letzteren nicht mit geschnitten werden, doch geschieht es meistenteils. Die holzigen Anteile der Pflanze finden dagegen keine Verwendung. Als ein derartiges, absichtlich schlecht geschnittenes Material destilliert wurde, ergab sich ein Rückgang der Ölausbeute auf 0,5 %, während die Eigenschaften und vor allem der Estergehalt des Öls selbst vollkommen dieselben waren wie die von Ölen aus normalem Destillationsmaterial: $d_{15°}$ 0,8910, $\alpha_D - 8° 13'$, 51,6 % Ester, löslich in etwa 6 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols mit leichter Trübung. Hieraus ist zu schließen, daß die holzigen Anteile des Lavendels wenig oder gar kein ätherisches Öl enthalten.

Die Ausbeuten an Öl betragen nach Lamothe unter gewöhnlichen Verhältnissen 0,69 %, in trocknen Jahren 1 %. Günstiger sollen sich die Zahlen für die künstlichen Lavendelanlagen gestalten, nämlich auf mindestens 0,8 %. Vgl. hierzu die obigen Angaben von Schimmel & Co.

Entwicklung des Öls in der Pflanze. Die Veränderungen, die das Lavendelöl während der Entwicklung der Pflanzen erfährt, sind von E. Charabot[1]) an drei verschiedenen Ölen und zwar aus knospentragenden, aus blühenden und aus verblühten Pflanzen studiert worden. Das Ergebnis ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Öl aus knospentragenden Pflanzen	Öl aus blühenden Pflanzen	Öl aus verblühten Pflanzen
Spezifisches Gewicht bei 15° . .	0,8849	0,8854	0,8821
Optische Drehung (100 mm) . . .	− 6° 32′	− 6° 48′	− 6° 50′
Linalylacetat	36,6 %	40,4 %	39,75 %
Freies Linalool	21,0 %	16,7 %	18,9 %
Freie Essigsäure in 100 ccm Destillationswasser	0,5241 g	0,4716 g	0,3846 g

Aus diesen Zahlen zieht Charabot den Schluß, daß bei der Entwicklung der Lavendelpflanze die gleichen Vorgänge eintreten, wie beim Reifen der Bergamott-Frucht. Das zuerst entstehende Linalool wird durch Einwirkung der freien Essig-

[1]) Compt. rend. **130** (1900), 257.

säure in Linalylacetat umgewandelt, dessen Menge in der blühenden Pflanze den Höhepunkt erreicht.

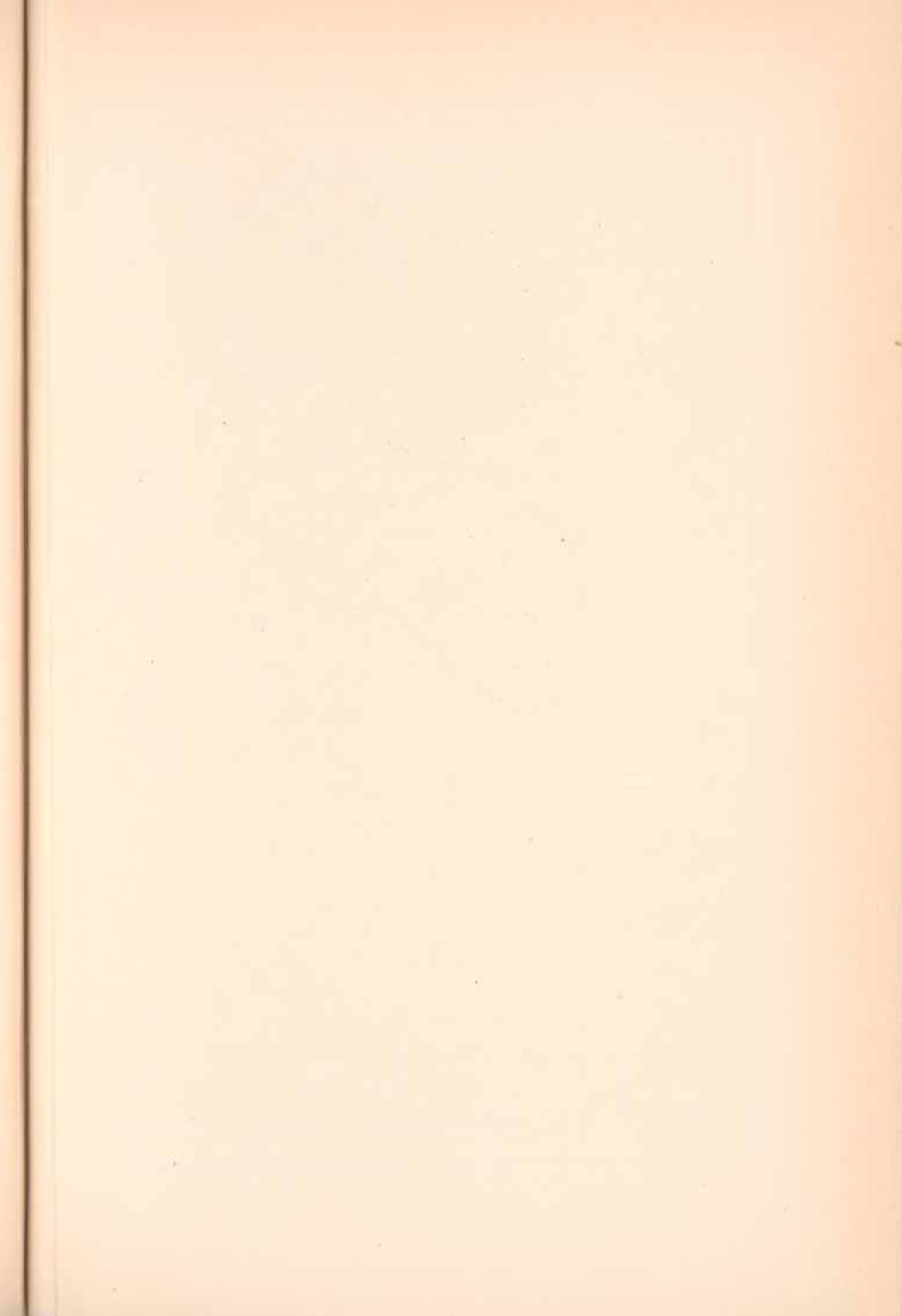
Verbreitung des Lavendels in Südfrankreich. Die Lage der Lavendeldistrikte Südfrankreichs ist auf der nebenan beigefügten Karte eingezeichnet. Man ersieht aus ihr außerdem, daß das beste, d. h. esterreichste Öl aus den höheren, das geringere aus niedrigeren Regionen stammt. Ob nun die Höhenlage[1]) als solche einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Öls ausübt, mag dahingestellt bleiben. Die Tatsache, daß in den tiefergelegenen Gegenden Öle von niedrigerem Estergehalt erzeugt werden, findet ihre Erklärung vielleicht darin, daß hier zusammen mit Lavendel sowohl die Spikpflanze, als auch der weiter unten beschriebene Bastard zwischen beiden vorkommt. Da nun diese Pflanzen beim Sammeln der Blüten vom Lavendel nicht scharf getrennt werden, so entspricht das erhaltene Öl einem Gemisch von Lavendel- mit mehr oder weniger Spiköl, d. h. einem Öl, das wesentlich esterärmer als reines Lavendelöl ist.

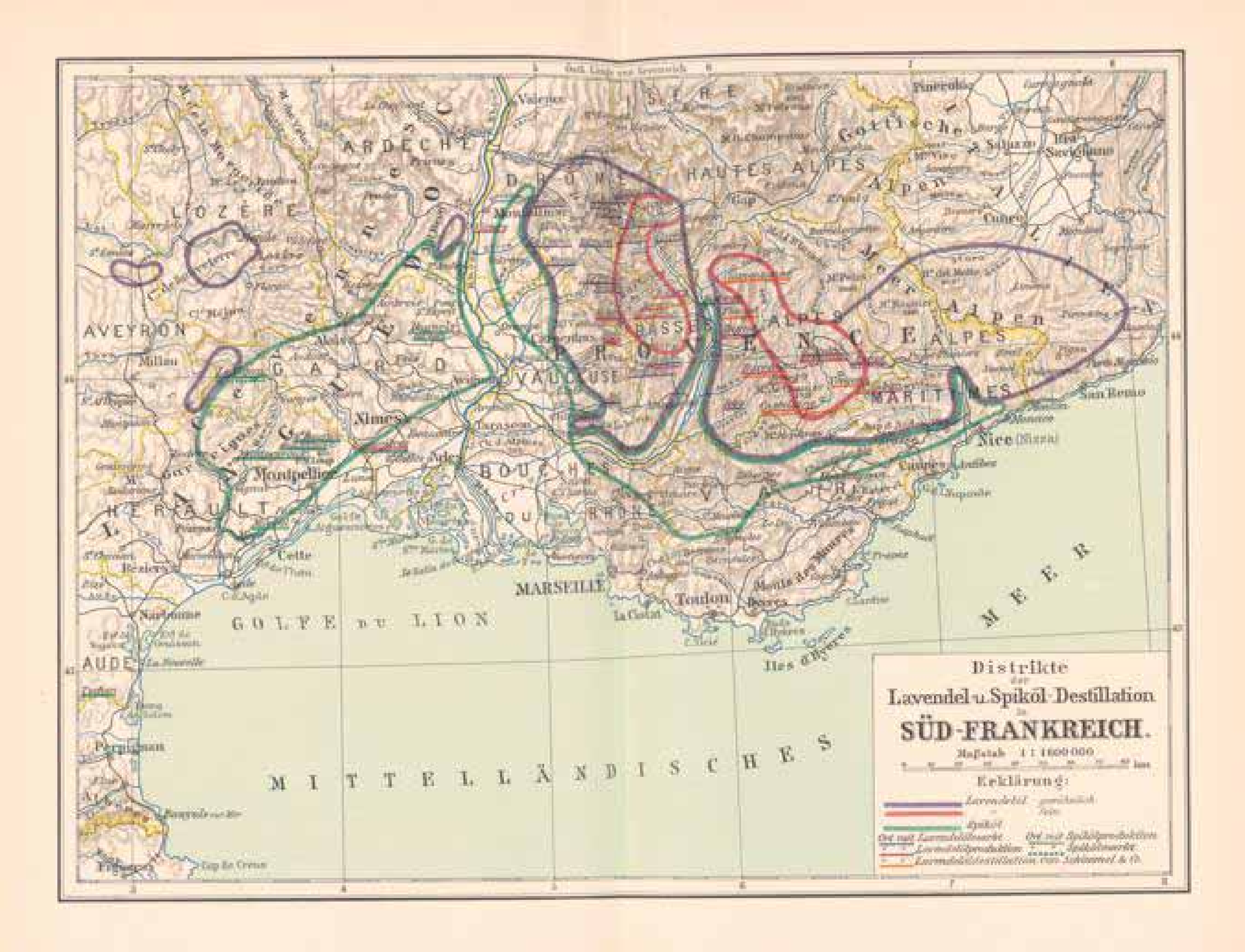
Wo Lavendel mit Spik zusammen wächst, tritt Kreuzung zwischen beiden ein: „la lavande s'aspique", wie der Franzose sagt. Der meistens „lavandin"[2]) genannte Bastard (*Lavandula fragrans* × *latifolia* Chatenier; *L. Burnati* Briq.) ist in Südfrankreich noch unter verschiedenen andern Namen bekannt, wie lavande bâtarde, grosse lavande, badasse, spigoure usw. In der Entwicklung der Blüte ist er hinter dem eigentlichen Lavendel um etwa 14 Tage zurück, was mit seiner Eigenschaft als Bastard von Lavendel und Spik im Einklang steht, da letzterer noch später (Anfang September) zur Blüte kommt. Lavandin findet sich vorherrschend in der Zone der Steineiche und überschreitet sie sogar, indem er den zur früheren Provence gehörigen Teil der Departements Drôme, Vaucluse, Basses-Alpes usw. mit einem breiten Band durchzieht, sodaß man Lavandin hier bis zum Gipfel verschiedener nach Süden zu gewandter Berge findet.

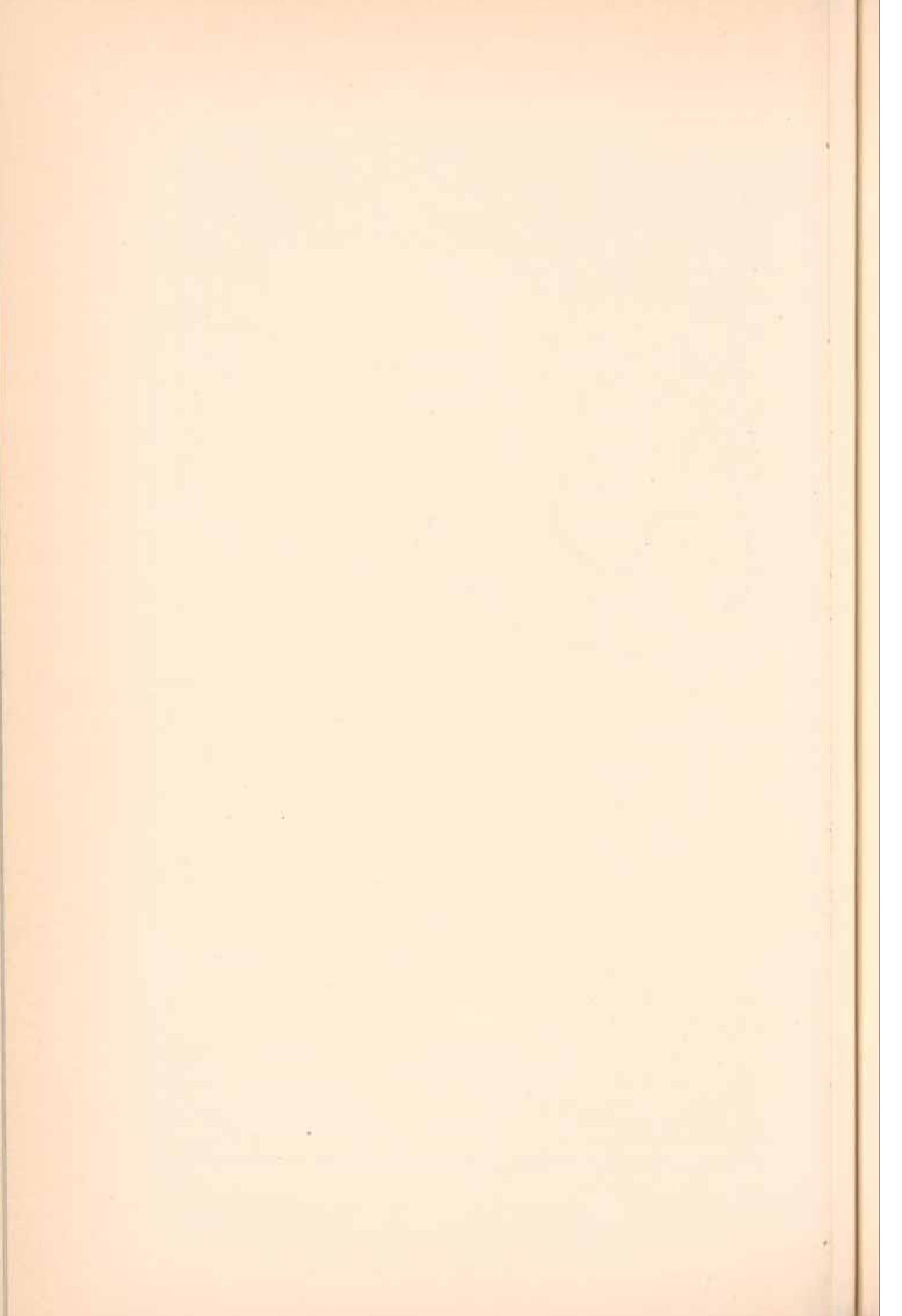
---

[1]) Vgl. Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 549; IV. 3 (1908), 155.

[2]) L. Lamothe, Lavande et Spic, 2. Aufl., Le Grand-Serre (Drôme) 1908; Parfum. moderne 5 (1912), 9. Vgl. auch A. Birckenstock, Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. Moniteur scientifique de Quesneville, mai 1906.




Distrikte
der
Lavendel u. Spiköl-Destillation
in
SÜD-FRANKREICH.
Maßstab 1 : 1600000
km
Erklärung:
Lavendelöl gewöhnlich
" fein
Spiköl
Ort mit Lavendelölmarkt
Lavendelölproduktion
Lavendelöldestillation von Schimmel & Co.
Ort mit Spikölproduktion
Spikölmarkt
MITTELLÄNDISCHES MEER
GOLFE DU LION
MARSEILLE
Toulon
La Ciotat
Nimes
Montpellier
Arles
Cette
Béziers
Narbonne
Perpignan
Nice
San Remo
Cannes
Antibes
Gap
Pinerolo
Cuneo
Valence
Millau
Iles d'Hyères
ARDÈCHE
LOZÈRE
AVEYRON
HÉRAULT
AUDE
GARD
VAUCLUSE
DRÔME
HAUTES ALPES
BASSES ALPES
ALPES MARITIMES
BOUCHES DU RHÔNE
VAR
ISÈRE
PROVENCE
Cottische Alpen
Meer Alpen



Wie alle Bastarde gedeiht Lavandin in geradezu wunderbarer Weise und wird eben durch seine üppige Entwicklung den eigentlichen Lavendelpflanzen gefährlich, denen er Luft und Nahrung nimmt. Mit Besorgnis muß man sehen, wie sich dieser Bastard von Jahr zu Jahr mehr Gelände erobert, um so mehr, als er wegen seines scharfen Geruchs und bitteren Geschmacks von den weidenden Schafen und Ziegen gemieden wird, während der echte Lavendel diesen Tieren zuzeiten ein willkommener Ersatz für die Gräser ist.

Trotz seines bitteren, krautartigen und camphrigen Geruchs, der hinter dem des Lavendels ganz wesentlich zurücksteht, wird nun Lavandin doch in recht beträchtlichen Quantitäten destilliert. Lamothe[1]) schätzt die jährlich auf den Markt kommende Menge Lavandinöl auf etwa 1/5 der Gesamtproduktion, d. h. auf ca. 12000 kg. Diese Tatsache hält er für sehr bedauerlich und warnt nachdrücklich vor der Destillation der Lavandinblüten, die zwar bei geringerer Mühe einen besseren Ertrag geben als echter Lavendel, dafür aber ein minderwertiges Öl liefern, was der dominierenden Stellung des französischen Lavendelöls leicht schaden könne. Über die Ausbeuten gibt Lamothe eine recht interessante Gegenüberstellung, die wir hier wiederholen wollen. In der Zeit, in der man vom echten Lavendel etwa 55 kg Blüten einsammelt, kann man von dem reichlicher blühenden Lavandin angeblich ohne Mühe an die 400 kg ernten. Und hiervon genügen zur Gewinnung von 1 kg Öl 77 bis 80 kg gegenüber 145 kg von der echten Lavendelpflanze.

Über das Lavandinöl selbst teilt Lamothe mit, daß er bei den von ihm destillierten Proben einen durchschnittlichen Estergehalt von 24 % ermittelte. Da bei Lavendelöl schon ein Gehalt von 30 % Linalylacetat als niedrig angesehen wird, so geht auch daraus der Minderwert des Lavandinöls hervor.

Lamothe tritt dafür ein, diesen Bastard ein für allemal von jeglicher Verwendung auszuschließen.

Öle von ebenfalls abweichenden Eigenschaften, d. h. solche, die sich, ohne verfälscht zu sein, durch den sehr niedrigen Estergehalt von 20 bis 30 % auszeichnen, kommen von den Alpen der französisch-italienischen Grenze. Die Jahresproduktion ist

---

[1]) Parfum. moderne 5 (1912), 9.

nach A. Birckenstock[1]) immerhin so bedeutend (etwa 5000 kg), daß auf die besonderen Eigenschaften dieser Öle Rücksicht genommen werden muß. Sie haben ein sehr feines Bukett, aber es fehlt ihnen an „Körper". Die Konstanten solcher Öle sind unter „Eigenschaften" auf S. 465 angegeben.

Produktion. Für die Lavendelölgewinnung Südfrankreichs kommen nach Lamothe[1]) folgende Departements in Betracht: Drôme mit 28000 kg, Basses-Alpes mit 12000 kg, Vaucluse mit etwas über 10000 kg, Ardèche mit 200 kg, im ganzen über 50000 kg. In einigen anderen Departements werden nur kleine Mengen Öl hergestellt, die für den Handel keine Bedeutung haben.

Im Département Drôme verteilt sich die Ölproduktion auf die einzelnen Kantone etwa folgendermaßen: La Motte-Chalançon und Séderon je 4500 kg, Luc-en-Diois 3000 kg, Bourdeaux, Saillans, Rémuzat je 2500 kg, Dieulefit, Nyons, Buis-les-Baronnies je 2000 kg Öl aus bestem Lavendel, in den Kantonen Pierrelatte, Grignan und Saint-Paul-Trois-Châteaux zusammen 2500 kg Lavandinöl. Das gesamte Departement erzeugt also, wie erwähnt, im ganzen durchschnittlich 28000 kg Öl.

Die Hauptproduktionszentren im Département Basses-Alpes sind die Bergkette von Lure, ferner Cruis, Mallefoûgasse, Saint-Etienne, Banon, Forcalquier, Châteauneuf, Valbelle, Sisteron, die Gegend von Barrême, Clumac, Lambruisse, Tortonne, Castellane und Senez.

Kultur. Die Kultur des Lavendels wird in Südfrankreich mehr und mehr zum Gegenstand allgemeinen Interesses, und sowohl Fach- als auch Tageszeitungen bemühen sich, die landwirtschaftliche Bevölkerung auf diese neue Erwerbsquelle aufmerksam zu machen[2]).

Durch geeigneten Anbau in entsprechender Höhenlage können sowohl Wachstum als auch Blütenproduktion vermehrt werden. Die Anlage einer Kultur geschieht entweder derart, daß man nach E. Zacharewicz[3]) ein vorhandenes, natürliches Lavendel-

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Le Réveil Agricole **1907**, S. 373, 374 und 389; Rev. de Grasse **50** (1907), Nr. 35 und 46; **51** (1908), Nr. 28 und 32. Le Ventoux (Carpentras), **1907** Nr. 300.

[3]) Culture de la lavande vraie. Bulletin mensuel du Syndicat Agricole Vauclusien **23** (1907), 230.

feld herrichtet, oder daß man von Samen resp. Stecklingen (éclats) ausgeht.

Im ersteren Falle arbeitet man die mit Lavendel bewachsenen Gebiete in der Weise um, daß man entweder im Herbst oder

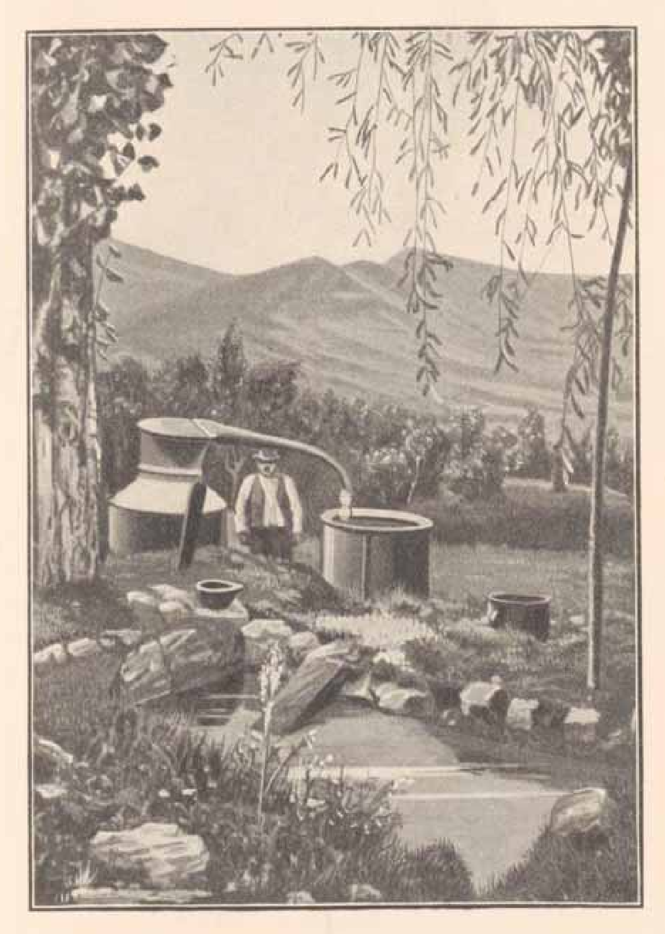


Fig. 33. Lavendeldestillation aus der Gegend von Séderon.

im Monat März mit dem Pfluge oder neuerdings mittels einer Hacke (houe canadienne) Furchen zieht, sodaß in meterbreiten Abständen Streifen zurückbleiben, auf denen die Lavendelpflanzen stehen. Hierdurch werden zwar einige Lavendelstöcke vernichtet,

doch kommt dieser Verlust durch die bei richtiger Düngung schnelle Entwicklung der Kultur, die nunmehr fast den doppelten Ertrag liefert, gar nicht in Betracht.

Außerdem kann man bei der Anlage einer Kultur, wie schon erwähnt, auch von Stecklingen oder von Samen ausgehen. Was im Einzelfall vorzuziehen ist, hängt ganz von den Umständen ab. Das Aussäen ist zwar billiger, dafür bringen aber Stecklinge in den ersten 4 Jahren höhere Erträge, sodaß dadurch die Kosten ausgeglichen werden.

Das Pflanzen von Stecklingen kann im Herbst oder im Frühjahr erfolgen, letzteres ist dann — der Fröste wegen — ratsam, wenn die Anlage sehr hoch gelegen ist. Die Pflänzchen werden in Abständen von 60 cm in Reihen gesetzt, die 1 m voneinander entfernt sind, sodaß auf 1 ha 16600 Pflanzen kommen. Das Aussäen kann man ebenfalls im Herbst oder Frühjahr vornehmen, und zwar gibt man da, wo keine strengen Winter sind, dem Aussäen im Herbst den Vorzug. Die Samen werden 2 bis 3 cm tief in 1 m von einander entfernten Reihen gesät. Man rechnet auf 1 qm Fläche 1 g Körner, was auf 1 ha 10 kg ausmacht. Die Kultur erfordert im Jahre eine zweimalige Bearbeitung, die eine bei Beginn des Winters, die andere im März; gelegentlich der letzten wird der künstliche Dünger, den man schon vorher zwischen die Reihen gestreut hat, untergearbeitet.

Der beste Dünger für Lavendel ist nach L. Lamothe[1]) der künstliche, der sowohl die Ausbeute an Blüten als auch deren Ölgehalt vermehrt. Für flachgelegene Felder empfiehlt er eine Mischung von 100 bis 120 kg Natronsalpeter, 300 kg Superphosphat und 100 bis 150 kg Kainit; bei Kulturen, die an abschüssigen Stellen gelegen sind, ist an Stelle von Natronsalpeter Ammoniumsulfat (120 bis 150 kg) zu verwenden. Denen, die diese Methode wegen der zu hohen Kosten nicht anwenden mögen, rät Lamothe, die Lavendelzeilen 1,50 bis 2 m voneinander anzulegen und dazwischen den unter dem Namen Esparsette bekannten Süßklee *(Onobrychis sativa* L., *Leguminosae)* anzupflanzen, der dann ähnlich wie die Lupine alle 2 bis 3 Jahre untergepflügt wird, um dem Boden Stickstoff zuzuführen. Abge-

---

[1]) L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Auflage. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

sehen von der Düngung, ist nur eine oberflächliche Bearbeitung des Bodens Ende März und eine gründlichere in längeren

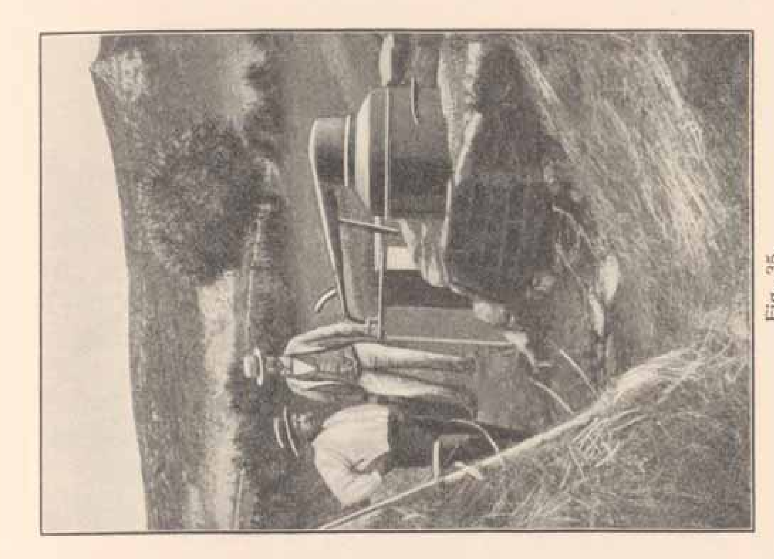


Fig. 35.

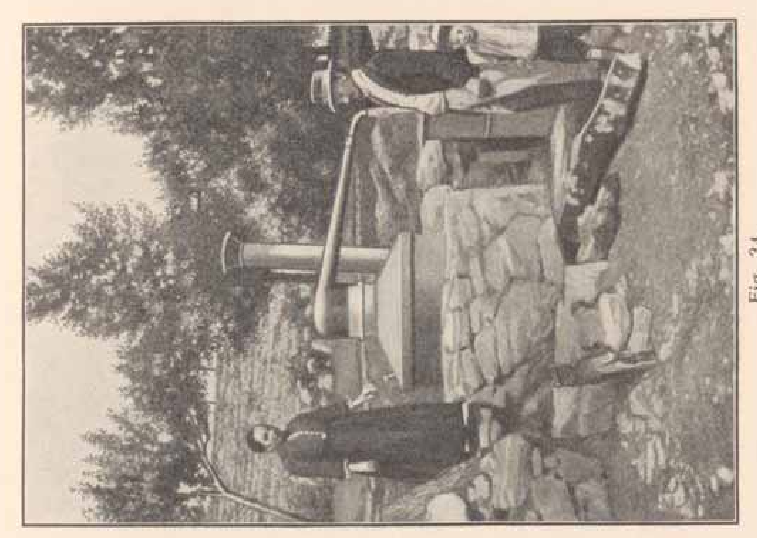


Fig. 34.

Lavendeldestillationen aus der Gegend von Séderon (Basses-Alpes).

Zwischenräumen erforderlich, außerdem sind zweimal im Jahre das dürre Holz und die abgestorbenen Pflanzen zu entfernen.

Um die Felder möglichst ertragreich zu machen, schlägt Lamothe vor, die Lavendelkultur mit der der Trüffel zu verbinden, was schon einige Landwirte getan haben sollen. Da die Trüffeleichen in Abständen von 7 bis 8 m gepflanzt werden, so läßt sich der dazwischenliegende Raum sehr gut für den Anbau von Lavendel ausnutzen. An die Stelle der Trüffeleiche könnten auch Mandel- oder Nußbäume treten.

Mit dem Schneiden des Lavendels sollte nach Lamothe nicht zu früh begonnen werden, sondern etwa erst Anfang August, damit die Samen gut reifen und auch noch nebenbei erhalten werden können, was bei deren Preis von 15 bis 20 Frs. für 1 kg ein weiterer pekuniärer Gewinn sein würde. Man hüte sich aber auch, zu lange zu warten, da die Septembernebel den Blüten sehr schaden, indem sie die Entwicklung eines zerstörend wirkenden Pilzes hervorrufen oder begünstigen, über den noch nichts Genaueres bekannt ist. Schädlich wirkt auch der Regen, die Blüten sollten daher nur bei trocknem Wetter geschnitten werden. Ein weiterer Feind des Lavendels ist das Unkraut, vor allem Flachsseide *(Cuscuta)*, das sorgsam auszurotten ist. Auch durch die Ziegen- und Schafherden wird den Feldern viel Schaden zugefügt.

Gewinnung des Lavendelöls in England. Die englische Lavendelölindustrie ist im Vergleich mit der französischen von sehr untergeordneter Bedeutung. Während in Frankreich hauptsächlich die wildwachsende Pflanze zur Ölgewinnung verwendet wird, geschieht in England die Destillation ausschließlich aus der kultivierten. Die Lavendelpflanzungen[1]) finden sich in der Grafschaft Surrey in Mitcham, Carshalton, Beddington und Wallington, ferner in Canterbury (Kent), Hitchin (Hertfordshire) und

[1]) Nähere Angaben über den Anbau und die Destillation des englischen Lavendels finden sich in folgenden Zeitschriften und Werken: E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 301. — Flückiger and Hanbury, Pharmacographia p. 477; J. C. Sawer, Pharmaceutical Journ. III. **20** (1890), 659 und Odorographia, London 1892, Vol. I, p. 356. — Chemist and Druggist **39** (1891), 398. — Pharmaceutical Journ. **58** (1897), 52. — Brit. and Colon. Druggist **34** (1898), 338. — Chemist and Druggist **63** (1903), 825. — Americ. Perfumer **2** (1907), 133. — Chemist and Druggist **72** (1908), 537. — Chemist's and Druggist's Diary **1908**, 236. — Pharmaceutical Journ. **83** (1909), 532. — Perfum. Record. **1** (1910), 96; **2** (1911), 231. — Parfum. moderne **3** (1910), 29; **4** (1911), 57. — Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 401. — Chemist and Druggist **82** (1913), 399.



Fig. 36. Destillation von Lavendelöl bei Escragnolles (Département des Alpes-Maritimes), Südfrankreich.

in Market Deeping (Lincolnshire) und Broadstone (Dorsetshire). Die Destillation, die gewöhnlich in der ersten Woche des August beginnt, wird in denselben Blasen, in denen Pfefferminze destilliert wird, ausgeführt. Die Ausbeute aus frischen Blüten wird auf 0,8 bis 1,7 % angegeben.

Das sogenannte spanische Lavendelöl, dessen Stammpflanze nicht bekannt ist und das seinen Eigenschaften nach als Spiköl zu bezeichnen ist, wird auf Seite 466 beschrieben.

Eigenschaften. Französisches Lavendelöl ist eine farblose[1]) bis gelbliche oder gelblichgrüne Flüssigkeit von dem angenehmen, charakteristischen Geruch der Lavendelblüten und stark aromatischem, schwach bitterem Geschmack. $d_{15°}$ 0,882 bis 0,896; α_D —3 bis —9°; $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,464. Es löst sich bei 20° gewöhnlich in 2 bis 3 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, bisweilen mit geringer Opalescenz. Manche Öle, besonders die durch Dampfdestillation erhaltenen (siehe S. 451 u. 465), erfordern aber zur Lösung bis zu 10 Volumen 70 %igen Alkohols, in vereinzelten Fällen bleibt auch dann noch eine leichte Trübung bestehen. Ist man über die Ursache der Trübung im Zweifel, so muß eine eingehende Untersuchung über die Qualität des Öls Aufschluß geben. Von 68 %igem Alkohol sind bei den in 70 %igem Alkohol gut löslichen Ölen je nach dem Estergehalt bis zu 5 bis 6 Volumen und von 69 %igem Alkohol etwa 3 bis 4 Volumen zur Lösung notwendig, die dann noch oft eine bei esterreichen Ölen auch auf weiteren Alkoholzusatz nicht verschwindende Opalescenz zeigt.

Der Gehalt an Linalylacetat beträgt bei den gewöhnlichen Ölen des Handels in der Regel 30 bis 40 %, steigt aber bei den in sachgemäßer Weise mit Dampf destillierten Ölen bis weit über 50 %. Nach dem Estergehalt, mit dem der Wert des Öls Hand in Hand geht, teilt man die Lavendelöle in verschiedene Klassen ein, solche von ca. 30 %, 35 %, 40 % und 50 % und darüber. Die meisten Arzneibücher nehmen mit 30 %igen Ölen

---

[1]) Farblos sind meist nur die rektifizierten Öle. Das Rektifizieren des Lavendelöls ist aber ganz unrationell, weil dadurch der wichtigste Bestandteil, das Linalylacetat, teilweise zerstört wird; auch haben rektifizierte Öle durchweg einen faden Geruch (Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 30).

vorlieb, einzelne berücksichtigen den Estergehalt überhaupt nicht. Öle mit weniger als 30 % Linalylacetat sind meist verfälscht, selten hängt der niedrige Gehalt mit der Herkunft der Blüten (siehe unten) oder mit mangelhafter Destillation zusammen, durch die ein Teil der Ester zerstört wurde.

An Lavendelölen, die sie selbst in Südfrankreich durch Dampfdestillation gewonnen hatten, beobachteten Schimmel & Co.[1]) folgende Eigenschaften:

	Barrêmer Öle	Saulter Öle
$d_{15°}$	0,886 bis 0,896	0,885 bis 0,891
α_D	—7° bis —9°33'	—7 bis —8°
Ester	47 bis 56 %	36 bis 43 %
Löslichk. in 70%ig. Alk.	Lösl. in 3 bis 7 Vol. u. m., bisweilen mit Opalescenz oder leichter Trübung.	Löslich in 3 bis 10 Vol., meist klar.

Dieselbe Firma berichtet noch über ein Öl[2]), das aus in Miltitz bei Leipzig gewachsenem Lavendel destilliert worden war: $d_{15°}$ 0,8888, α_D —8°40', $n_{D20°}$ 1,46010, S. Z. 0,5, E. Z. 157,6 = 55,1 % Linalylacetat, trübe löslich in 10 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols.

Wie schon auf S. 457 erwähnt worden ist, weisen die in den Alpen der französisch-italienischen Grenze durch Wasserdestillation gewonnenen Lavendelöle einen besonders geringen Estergehalt auf. Gleichzeitig sind sie durch niedriges spezifisches Gewicht und verhältnismäßig starke Drehung ausgezeichnet. A. Birckenstock[3]) gibt folgende Grenzwerte an: $d_{15°}$ 0,878 bis 0,882, α_D —8 bis —9°, Estergehalt 20 bis 30 %, löslich in 10 bis 12 Volumen 60 %igen Alkohols.

Ähnlich sind die Angaben, die P. Jeancard und C. Satie[4]) über Lavendelöle aus den italienischen Alpen machen: $d_{15°}$ 0,8826 bis 0,8870, α_D —6° bis —9°30', Estergehalt 20,3 bis 29,6 %, löslich in 1,7 bis 2,4 Volumen 70 %igen und in 2 bis 4 Volumen 65 %igen Alkohols. Viele Öle lösen sich auch schon in 60 %igem Alkohol (6 bis 8 Volumen).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 73.

[2]) *Ibidem* Oktober **1909**, 65.

[3]) Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. Moniteur scientifique de Quesneville, mai 1906.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 155.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem italienischen, in Vinadio (Alpes-Maritimes) destillierten Lavendelöl beobachtet: d_{15° 0,8824, $\alpha_D - 6^\circ 45'$, 32,8 % Ester, löslich in 3 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols.

Ebenfalls Öle von niedrigem Estergehalt liefert der sogenannte Lavandin, die Kreuzungsform von Lavendel mit Spik (siehe oben, S. 456). Ihre Eigenschaften stehen in der Mitte zwischen Lavendelöl und Spiköl und unterscheiden sich von denen der italienischen Öle u. a. dadurch, daß das spezifische Gewicht hoch und die Drehung niedrig ist. Birckenstock *(loc. cit.)* stellte an 2 charakteristischen Lavandinölen fest: d_{15° 0,9027 und 0,8995, $\alpha_D - 0^\circ 43'$ und $-1^\circ 35'$, Estergehalt 6,23 und 9,12 %, Alkoholgehalt ($C_{10}H_{18}O$) 34,8 und 36,5 %, löslich in 3 Volumen 65 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[1]) beobachteten: d_{15° 0,8911, $\alpha_D - 3^\circ 25'$, 18 % Ester, löslich in 2 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols. Lamothe[2]) ermittelte an selbst destillierten Lavandinölen im Durchschnitt 24 % Ester.

Fast genau wie Spiköl verhält sich das als spanisches Lavendelöl in den Handel kommende Produkt, über dessen botanische Abstammung man nichts Näheres weiß. Es unterscheidet sich vom Spiköl eigentlich nur dadurch, daß es meist linksdrehend ist: d_{15° 0,900 bis 0,914, α_D links, bis -5°, ausnahmsweise schwach rechts, bis $+4^\circ$, α_D der ersten 10 % des Destillats meist rechts, selten schwach links, n_{D20° 1,464 bis 1,466, S. Z. bis 2, E. Z. 5 bis 22 = 1,8 bis 7,7 % Ester, ber. als Linalylacetat. Es löst sich in 1,5 bis 2 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, manche Öle auch schon in 60 %igem Alkohol (5 bis 8 Vol.), die Lösungen zeigen bisweilen leichte Opalescenz bis Trübung. Zu bewerten ist das spanische Lavendelöl natürlich höchstens wie Spiköl, und nicht wie französisches Lavendelöl.

Das besonders in England sehr geschätzte englische oder Mitcham-Lavendelöl ist ebenfalls durch einen niedrigen Estergehalt ausgezeichnet und unterscheidet sich von dem französischen weiterhin durch einen campher- oder vielmehr cineolartigen Nebengeruch. d_{15° 0,881 bis 0,904; $\alpha_D -1$ bis -10°; n_{D20° 1,465 bis 1,470; Gehalt an Linalylacetat 5 bis 10 %; löslich in 2 bis

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 80, Anmerkung.

[2]) Parfum. moderne **5** (1912), 9.

3 Volumen 70 %igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz oft mehr oder weniger starke Opalescenz.

Zusammensetzung. Nach den älteren Arbeiten von Th. von Saussure[1]), Proust und M. J. Dumas[2]) mußte der gewöhnliche Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, als ein normaler Bestandteil des Lavendelöls angesehen werden. Da aber spätere Untersuchungen gezeigt haben, daß das Öl von *Lavandula vera* DC. keinen Campher enthält, so beziehen sich jene Angaben augenscheinlich auf Öle andrer Lavendelarten, und zwar wahrscheinlich auf Spiköl.

Auch die von A. Lallemand[3]) und von G. Bruylants[4]) erhaltenen Resultate lassen sich mit den neueren Untersuchungen zum Teil nicht in Einklang bringen.

Lallemand fand einen linksdrehenden, von 200 bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (?) und beobachtete zuerst das Vorkommen von Estern im Lavendelöle. Nach Bruylants enthält das Öl ein bei 162° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, das ein festes Monochlorhydrat lieferte. Den Hauptbestandteil (45 %) soll ein dünnflüssiges Öl bilden, dessen Zusammensetzung die eines Gemisches von Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und Campher, $C_{10}H_{16}O$, ist. Beim Abkühlen auf —25° schieden sich keine festen Anteile aus; bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde gewöhnlicher Campher erhalten.

Die erste Untersuchung des französischen Lavendelöls, bei der moderne Hilfsmittel angewandt wurden, haben J. Bertram und H. Walbaum[5]) ausgeführt. Nach ihr bildet den Hauptbestandteil des Öls l-Linalylacetat, das in Mengen von 30 bis 60 % vorkommt. Neben dem Essigsäureester des Linalools sind die Ester der Buttersäure (Analyse des Silbersalzes)[6]) und Valeriansäure sowie Capronsäure (Analyse des Silbersalzes)[7]) in geringen Mengen zugegen. Ameisensäure war jedoch nicht

[1]) Ann. Chim. et Phys. II. **4** (1817), 318; II. **13** (1820), 273; II. **49** (1832), 225; Liebigs Annalen **3** (1832), 163.

[2]) Liebigs Annalen **6** (1833), 248.

[3]) *Ibidem* **114** (1860), 198.

[4]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **30** (1879), 139; Chem. Zentralbl. **1879**, 616.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 590.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 60.

[7]) *Ibidem* April **1903**, 44.

nachweisbar. Linalool ist im Lavendelöl nicht nur als Ester, sondern auch in freiem Zustand vorhanden.

Während ein von der Firma Schimmel & Co. aus getrockneten Blüten destilliertes Öl kein Pinen enthielt, wurde in dem von 160 bis 170° siedenden Vorlauf einer größeren Menge französischen Öls sehr wenig α-Pinen (Pinennitrosochlorid, Smp. 102°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) gefunden. Cineol ist ebenfalls nur spurenweise vertreten. Es war in einem Falle nur nachweisbar (Bromwasserstoffverbindung; Jodolreaktion), nachdem das in der betreffenden Fraktion enthaltene Linalool durch Erwärmen mit Ameisensäure zerstört worden war[1]).

Lassen sich aus einem Lavendelöl größere Quantitäten Pinen isolieren, so ist der Verdacht der Terpentinölverfälschung berechtigt, besonders wenn er durch die Bestimmung des Estergehalts, des spez. Gewichts, der optischen Drehung und der Löslichkeit in 70 %igem Alkohol gestützt wird. Andrerseits deutet ein größerer Cineolgehalt im französischen Öl auf Verfälschung mit Spiköl hin.

Das Linalool wird im Lavendelöl von einem zweiten Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem Geraniol, begleitet. Beim Behandeln des unter 13 mm Druck bei 110 bis 120° siedenden Anteils des Lavendelöls ließ sich mit Hilfe von Chlorcalcium ein Öl abscheiden, aus dem das Diphenylurethan des Geraniols vom Smp. 82° erhalten wurde[2]). Der Alkohol findet sich sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Butter-, Valerian- und Capronsäure im Öl[3]).

Ein für den Geruch nicht unwichtiger Körper ist das Cumarin (Smp. 68,5 bis 69,5°), das im Jahre 1900 von Schimmel & Co.[4]) in dem Öl aufgefunden wurde. Von weiteren Bestandteilen sind im Laufe der Zeit noch eine ganze Anzahl von Schimmel & Co. nachgewiesen worden.

Im Vorlauf finden sich Furfurol[5]) (Reaktion mit salzsaurem Anilin) und ein wahrscheinlich mit Valeraldehyd[6]) identischer Aldehyd, ein Alkohol von den Eigenschaften des Amylalko-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 25.
[2]) *Ibidem* April 1898, 32.
[3]) *Ibidem* April 1903, 44.
[4]) *Ibidem* Oktober 1900, 40; April 1903, 44.
[5]) *Ibidem* Oktober 1903, 44.
[6]) *Ibidem* April 1903, 41.

hols[1]) (Sdp. 129 bis 133°; Smp. des Phenylurethans 39 bis 41°, wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Isomerer)[2]) und das durch seinen erfrischenden Geruch ausgezeichnete Äthyl-n-amylketon (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°; Oxydation zu Capronsäure)[3]), das im Öl nur zu 0,2 % enthalten ist.

d-Borneol[2]), auf dessen Vorkommen schon Bruylants hingewiesen hatte, ist sowohl frei als auch als Essigsäureester in dem Öl vorhanden; es wurde nachgewiesen durch Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 118 bis 119°).

Nach F. Elze[4]) enthält Lavendelöl Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 118,5°; Diphenylurethan, Smp. 50°) sowie Thymol (Smp. 50 bis 51°; Phenylurethan, Smp. 107 bis 107,5°; Nitrosoderivat, Smp. 160 bis 160,5°). Da ein von Schimmel & Co. aus Miltitzer Lavendel destilliertes Öl keine Spur Thymol enthielt, so ist dies Phenol nicht als ein normaler Bestandteil anzusehen, vielmehr muß angenommen werden, daß es durch Mitdestillieren eines thymolhaltigen Krautes in das von Elze untersuchte Öl gekommen war.

Die Sesquiterpenfraktion des Lavendelöls besteht aus Caryophyllen (Caryophyllenalkohol, Smp. 93 bis 93,5°; Phenylurethan, Smp. 136 bis 137°)[5]).

Zum Schluß sei noch eine Erscheinung erwähnt, die mehrfach im Laboratorium von Schimmel & Co.[6]) bei der Untersuchung von Lavendelöl beobachtet worden ist. Es ist dies das gleichzeitige Auftreten des Geruchs nach Formaldehyd und der Bildung einer gallertartigen, klebrigen Substanz beim Destillieren der Fraktionen vom Sdp. 78 bis 90° (5 mm), 195 bis 215° (bei gewöhnlichem Druck); für dies Verhalten konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Das englische Lavendelöl ist von F. W. Semmler und F. Tiemann[7]) untersucht worden. Aus dem Vorlauf dieses Öls erhielten sie ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid, wodurch

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 41.
[2]) *Ibidem* Oktober **1903**, 42.
[3]) *Ibidem* 43.
[4]) Chem. Ztg. **34** (1910), 1029.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 66.
[6]) *Ibidem* April **1903**, 44.
[7]) Berl. Berichte **25** (1892), 1186.

die Anwesenheit von Limonen dargetan ist. Die von 85 bis 91° (15 mm) siedende Fraktion bestand aus l-Linalool, die von 97 bis 105° siedende aus l-Linalylacetat. In den zuletzt übergehenden Anteilen wurde ein nicht näher untersuchtes Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, gefunden. Das englische Lavendelöl ist vom französischen durch seinen größeren Reichtum an Cineol[1]) sowie durch seinen viel geringeren, nur etwa 5 bis 10 % betragenden Estergehalt verschieden.

Prüfung und Wertbestimmung. Der Wert des Lavendelöls hängt von seinem Gehalt an Linalylacetat ab. Wenn auch der Ester selbst nicht allein für die Güte des Öls maßgebend ist, so stehen doch immer die Feinheit und der Handelswert des Öls im direkten Verhältnis zur Menge des vorhandenen Esters, vorausgesetzt natürlich, daß das Öl ein normales Destillat ist, dem nicht etwa von sorgloser Herstellung ein brenzliger Geruch anhaftet. Ein solcher Fall wäre aber sehr unwahrscheinlich, da durch unrationell ausgeführte Destillation ein Teil des Esters zerstört wird. Deshalb muß ein sorgfältig gewonnenes Öl auch stets einen verhältnismäßig hohen Estergehalt zeigen. Wird beim Destillieren das Linalylacetat teilweise zersetzt, so wirkt die freigewordene Säure zerstörend auf das Linalool ein und beeinträchtigt auch hierdurch das Aroma in merklicher Weise.

Durch Verfälschungen wird der Estergehalt meist erniedrigt. Es ist deshalb sowohl bei der Prüfung wie bei der Wertbestimmung die quantitative Verseifung unbedingt erforderlich.

Bei der Prüfung auf fremde Zusätze sind spez. Gewicht, Drehungsvermögen und Löslichkeit in 70 %igem Alkohol heranzuziehen.

Die häufigsten Verfälschungsmittel waren früher Terpentinöl, Cedernholzöl und Spiköl. Terpentinöl verringert Estergehalt und Löslichkeit in 70 %igem Alkohol, erniedrigt das spez. Gewicht und kann als Pinen (vgl. unter Zusammensetzung) ohne besondere Schwierigkeiten nachgewiesen werden. Cedernöl beeinflußt gleichfalls die Löslichkeit und den Estergehalt, während Spiköl nur den Estergehalt herabdrückt. Außerdem ist Spiköl durch seinen größeren Reichtum an Cineol und durch seinen Gehalt an d-Campher unterschieden.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 31.

Viel gefährlicher, weil schwerer nachweisbar, als die genannten Substanzen sind Zusätze solcher Mittel, die den Linalylacetatgehalt des Öls scheinbar erhöhen. Es sind dies alle die Ester, die bei Bergamottöl genannt sind, nämlich Terpinyl- und Glycerinacetat sowie die Äthylester der Bernstein-, Oxal-, Wein- und Citronensäure. Der Analysengang zu ihrem Nachweis ist bei der Prüfung des Bergamottöls auf S. 73 bis 80 genau beschrieben und es braucht deshalb hier nur darauf hingewiesen zu werden. Reine Lavendelöle zeigen bei der fraktionierten Verseifung (S. 73), wie Bergamottöl, eine Differenz der Esterzahlen von höchstens 4, während die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II (S. 77) im allgemeinen nicht über 3 ist. Etwas größere Differenzen können auch mit einer Verharzung zusammenhängen, in zweifelhaften Fällen sind die Prüfungen an dem mit Wasserdampf rektifizierten Öl zu wiederholen.

Gelegentlich sind auch noch andre Fälschungen des Lavendelöls bekannt geworden. Sie alle einzeln aufzuführen, würde zu weit führen; es möge daher genügen, sie in der folgenden Literaturzusammenstellung mit anzugeben.

Es wurden von fremden Zusätzen im Lavendelöl bisher gefunden: Harz (Kolophonium?)[1], Terpentinöl[2][3][8], Spiköl[2][3][8], spanisches Salbei- oder Lavendelöl[2][3][4][8], Rosmarinöl[2][8], Benzoesäure[5], Salicylsäure[6], Bernsteinsäureester[7][8], Citronensäureester[9], Glycerinacetat[10][11][12][14], Terpinylacetat[12][14], Kokosäther[13], Phthalsäureester[13], Spiritus[3] und Petroleum[3].

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 41.

[2] *Ibidem* Oktober **1905**, 39.

[3] *Ibidem* Oktober **1904**, 51.

[4] *Ibidem* April **1908**, 59.

[5] *Ibidem* April **1902**, 39.

[6] E. Weber, Chem. Ztg. **26** (1902), 875.

[7] Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 25.

[8] *Ibidem* April **1905**, 52, 53, 54.

[9] C. T. Bennett, Chemist and Druggist **69** (1906), 691. — Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 74.

[10] P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 155.

[11] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 57.

[12] *Ibidem* Oktober **1912**, 77.

[13] F. Delphin, Svensk Farmaceutisk Tidskrift **1908**, Nr. 22; **1912**, Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 78.

[14] Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 79.

768. Spiköl.

Oleum Spicae. — Essence d'Aspic. — Oil of Spike.

Herkunft. *Lavandula Spica* DC. (*Lavandula Spica* var. β. L.; *Lavandula vulgaris* β. Lam.; *Lavandula latifolia* Vill.), Spiklavendel, hat in den Mittelmeerländern ungefähr dieselbe Verbreitung wie der echte Lavendel. Er wächst in Südfrankreich in den unteren Regionen bis höchstens zu 700 m Höhe, wo *Lavandula vera* DC. erst beginnt, und ist besonders häufig in Spanien anzutreffen.

Die Spikpflanze (französisch: lavande mâle, grande lavande, spic oder aspic) ist größer als Lavendel. Die Stengel sind oft mehrfach verzweigt und erreichen eine Länge bis zu 80 und 90 cm. Die Deckblätter der Blüten sind lineal und ebenso lang wie der Kelch, der weißlich ist. Die Pflanze wächst in niedrigeren Höhenlagen auf trocknen, sonnigen, geschützten Abhängen[1]. Sie ist von kräftigem Bau und stellt an das Gelände keine besonderen Ansprüche, bevorzugt aber einen tiefen, am besten alluvialen Boden, da ihre Pfahlwurzeln gern 30 bis 40 cm tief gehen. Die Spikblüten kommen etwa 3 Wochen später zur vollen Entwicklung als Lavendel, nämlich gegen Ende August. Wegen des höheren Wuchses ist die Ernte weniger mühsam als bei Lavendel, andrerseits ist bei Spik weniger Neigung vorhanden, sich auf dem Gelände auszubreiten, sodaß sich die einzelne Pflanze gut entwickeln kann und von langer Lebensdauer ist. Erwähnt sei auch, daß der strenge Geruch der Blüten und der bittere Geschmack der Blätter die Spikpflanze davor schützt, daß sie von dem weidenden Vieh gefressen wird. Ein Bastard zwischen Spik und Lavendel ist auf S. 456 beschrieben.

Kulturen von Spik sind bisher noch nicht versucht worden, obgleich das bei der Genügsamkeit der Pflanze leicht und mühelos geschehen könnte; es dürfte aber auch kaum lohnen, Spik anzubauen, wo andre Kulturen angelegt werden können.

Über die Verbreitung des Spiks in Frankreich gibt die bei Lavendelöl auf S. 456 beigegebene Karte Aufschluß.

Gewinnung. Das Öl wird in Spanien wie Thymianöl hergestellt, in Südfrankreich wird es in derselben Weise gewonnen

---

[1] L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.

wie Lavendelöl und zwar in der Regel durch Wasserdestillation über freiem Feuer. Die Ausbeute soll hierbei nur 0,5 bis 0,62 %[1]) betragen, bei Dampfdestillation kann aber über 1 % erhalten werden.

Zum Vergleich beider Destillationsarten haben Schimmel & Co.[2]) in Südfrankreich Spik sowohl über freiem Feuer als auch mit Wasserdampf destilliert. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	$d_{15°}$	α_D	α_D der ersten 10 %	E. Z.	Löslichkeit in Alkohol von 60 %	65 %	70 %
1. Dampf-[3]) destillation	0,9075	—0°49′	+3°16′	7,0	nicht löslich in 20 Vol.	1:3,3 Vol.	1:2 Vol.
2. Wasser-[4]) destillation	0,9078	+0°42′	+3°7′	9,4	1:6,5 bis 7 Vol.	1:3,5 bis 4 Vol.	1:2 Vol.
3. „	0,9050	—0°28′	+1°40′	5,1	1:6 bis 7 Vol.	1:3,5 Vol.	1:2 Vol.
4. „	0,9054	—0°26′	+2°1′	6,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
5. „	0,9058	—0°45′	+2°44′	10,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
6. „	0,9052	—0°43′	+2°30′	11,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.

Der dabei beobachtete Unterschied in der Löslichkeit ist, wie ersichtlich, auf die Destillationsart zurückzuführen. Während sich nämlich alle durch Wasserdestillation gewonnenen Öle schon in 60 %igem Alkohol lösen, ist dies bei den mit Dampf destillierten nicht der Fall. Eine weniger gute Löslichkeit ist aber auch bei andern, und zwar über freiem Feuer destillierten Ölen zu beobachten. Dieser Mangel ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß andre Pflanzen, wie *Satureia montana* L., *Calamintha officinalis* Moench, *Sideritis romana* L., *Teucrium Polium* L. usw., mitdestilliert werden[5]).

Produktion. FRANZÖSISCHES SPIKÖL. L. Lamothe[6]) schätzte 1908 die jährliche Gesamtproduktion Südfrankreichs an Spiköl auf ca. 25000 kg, die bei einem Preise von 8 bis 12 Fr. für 1 kg einen mittleren Wert von 250000 Fr. darstellen. 1913 wurde 1 kg mit 15 Fr. bezahlt. Für die Spikölgewinnung kommen folgende Departements in Betracht: Drôme (3000 kg), Vaucluse,

[1]) Laval, Journ. de Pharm. et Chim. V. 13 (1886), 599.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 120.
[3]) Ausbeute 1,1 %.
[4]) Ausbeute 0,98 %.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 115.
[6]) *Loc. cit.*

Basses-Alpes, Bouches du Rhône, Var, Alpes-Maritimes, Gard, Hérault, Aude u. a.

SPANISCHES SPIKÖL. Seit etwa 15 bis 20 Jahren ist hauptsächlich spanisches Spiköl, das fälschlicherweise auch als spanisches Lavendelöl bezeichnet wird, im Handel. Es wird in den Provinzen Granada, Valencia, Murcia und Cordoba gewonnen. Die Stammpflanze[1]) ist dieselbe wie die des französischen Öls, nämlich *Lavandula Spica* DC. (spanisch *Espliego*). Die Menge des jährlich in Spanien erzeugten Spiköls wird auf mindestens 50000 kg geschätzt.

Auch in Dalmatien ist gelegentlich einmal eine kleine Menge Spiköl von guter Beschaffenheit dargestellt worden[2]).

Eigenschaften. Spiköl ist eine gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit, deren Geruch gleichzeitig an Lavendel und Rosmarin erinnert. In bezug auf das optische Drehungsvermögen ist folgendes zu bemerken: Es ist in der Regel Rechts-, doch ist auch gelegentlich an einwandfreien Ölen Linksdrehung beobachtet worden. So haben Schimmel & Co.[3]) in ihrer Fabrik in Barrême (Alpes-Maritimes, Südfrankreich) an selbst destillierten Ölen Drehungen bis $-0°49'$ (vgl. Tabelle auf S. 473), ebenso an einem Destillat aus spanischen getrockneten Blüten eine solche von $-2°20'$ festgestellt[4]). Zwei zweifellos echte Dalmatiner Öle drehten $-0°10'$ und $-0°53'$[2]). Linksdrehende Spiköle können also rein sein, sind aber meist verfälscht oder durch ähnliche Öle andrer botanischer Herkunft ersetzt. In zweifelhaften Fällen tut man gut, solche Öle als verdächtig zu beanstanden. Jedenfalls müssen die bei der fraktionierten Destillation im Ladenburgkölbchen (siehe Bd. I, S. 585) zuerst übergehenden 10 % des Öls rechts drehen.

FRANZÖSISCHES SPIKÖL. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,9176; α_D gewöhnlich rechts, bis $+6°44'$, ganz ausnahmsweise links, bis etwa $-2°$; α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis $+10°40'$, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung; $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,468; S. Z. bis etwa 2; E. Z. 3 bis 21, meist

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 85.
[2]) *Ibidem* 84.
[3]) *Ibidem* Oktober **1908**, 120.
[4]) *Ibidem* Oktober **1911**, 85.

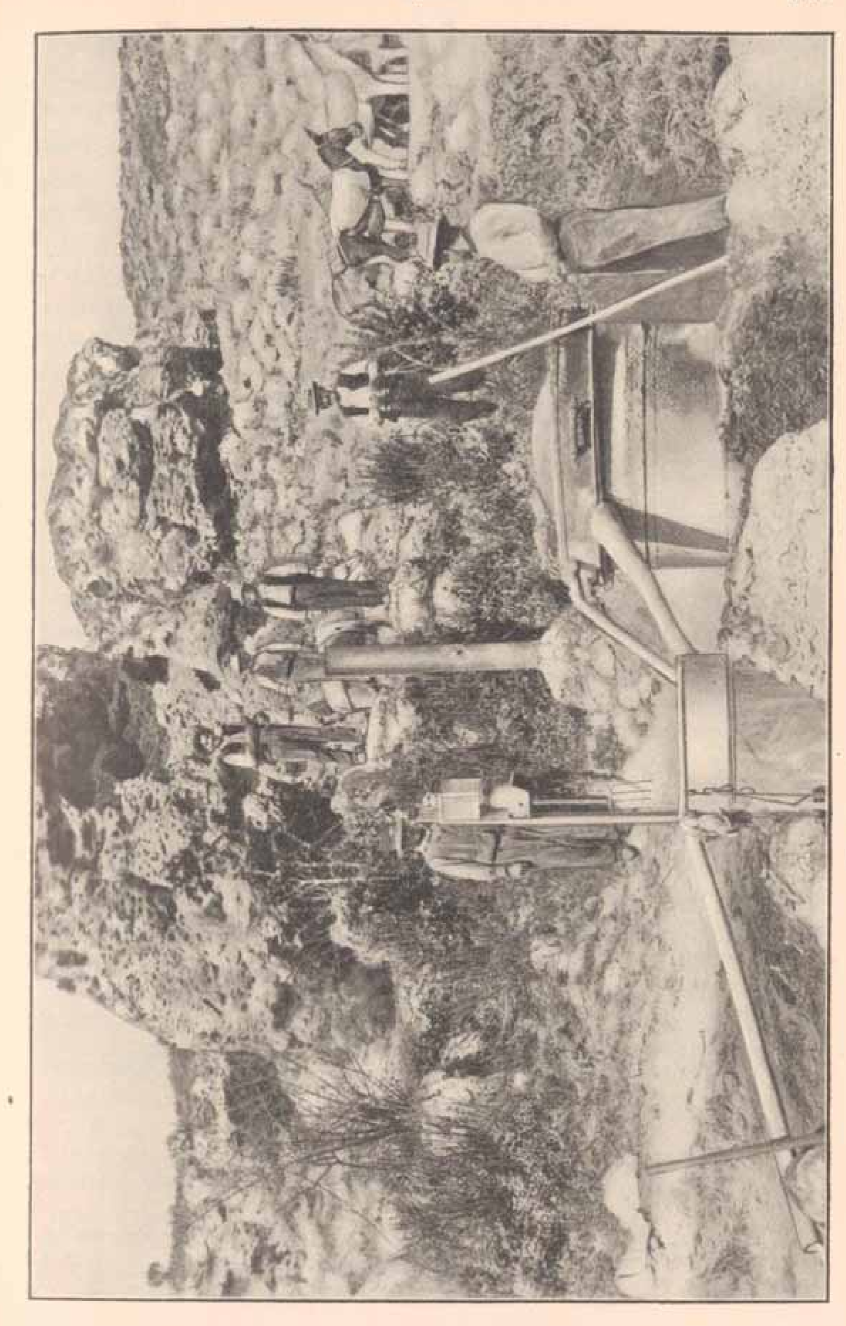


Fig. 37. Spiköldestillation in Spanien.

nicht über 10; E. Z. nach Actlg. 102 bis 122 ≙ 30,4 bis 36,9 % $C_{10}H_{18}O$[1]); löslich in 1,7 bis 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Gute, auf gewöhnliche Weise mit Wasser destillierte Öle lösen sich auch schon in 60 %igem Alkohol[2]) (5 bis 20 Vol.) oder in 65 %igem Alkohol[3]) (3 bis 5 Vol.).

Nach A. Birckenstock[4]) sollen die verschiedenen französischen Spik-Distrikte voneinander abweichende Öle liefern. Er unterscheidet 7 Gruppen: Ardèche, Hérault, Drôme, Gard, Basses-Alpes, Alpes-Maritimes und Var. Während die erste Gruppe seiner Ansicht nach den eigentlichen Spiktypus bildet und Öle von folgenden Eigenschaften liefert: $d_{15°}$ 0,918 bis 0,921, $\alpha_D + 7°48'$ bis $+9°36'$[5]), α_D der ersten 10 % des Destillats +8 bis +10°, Estergehalt 4 bis 5 %, Alkoholgehalt 21 %, löslich in 3 Vol. 67 %igen Alkohols, nähert sich die Gruppe „Var" dem Lavendeltypus: $d_{15°}$ 0,9035 bis 0,905; $\alpha_D - 1°10'$ bis $\pm 0°$; α_D der ersten 10 % des Destillats +2°; Estergehalt 2 bis 3 %; Alkoholgehalt 20 bis 32 %; löslich in 5 bis 6 Vol. 60 %igen Alkohols. Die übrigen Gruppen stellen Zwischenstufen dar. Spezifisches Gewicht und Drehung werden also geringer, während Alkoholgehalt und Löslichkeit zunehmen; dabei tritt gleichzeitig eine Änderung in den alkoholartigen Bestandteilen ein, indem das beim Typus „Ardèche" stark vorherrschende Borneol nach dem Typus „Var" hin mehr und mehr durch Linalool und Geraniol ersetzt wird.

SPANISCHES SPIKÖL. $d_{15°}$ 0,904 bis 0,922; $\alpha_D - 4°43'$ bis $+15°47'$, selten über +8°; α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis +14°, gewöhnlich nicht über +8°; $n_{D20°}$ 1,46506 bis 1,46535; S. Z. bis 1,8; E. Z. 4,6 bis 26,5, meist unter 20; E. Z. nach Actlg. 84 bis 112 = 24,7 bis 33,6 % $C_{10}H_{18}O$[1]); löslich in

[1]) Auf die gewöhnliche Weise ohne Verdünnung acetyliert; da das Öl Linalool enthält, so würden bei Zusatz von Xylol (etwa 10 %) höhere, d. h. richtigere Werte (vgl. Bd. I, S. 598) erhalten werden.

[2]) Die im Handel bisher noch nicht erschienenen, durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öle scheinen weniger gut löslich zu sein (vgl. die Tabelle auf S. 473).

[3]) E. J. Parry u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **63** (1903), 1011.

[4]) Moniteur scientifique de Quesneville **1906**, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 74.

[5]) Hiermit decken sich nicht die sonstigen Beobachtungen über Spiköl, nach denen sowohl spezifisches Gewicht als auch Drehung geringer sind. Siehe oben.

1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung in vereinzelten Fällen schwach opalisierend.

Ein der Firma Schimmel & Co.[1]) aus Spanien übersandter Posten Spikblüten, deren botanische Abstammung von *Lavandula Spica* DC. (*L. latifolia* Vill.) durch eine besondere Untersuchung festgestellt worden war, lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 1,9 % eines bräunlichgelben Öls von folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9100, α_D —2°20′, α_D der ersten 10 % des Destillats +1°10′, $n_{D20°}$ 1,46823, S. Z. 3,7, E. Z. 7,0. Das Öl löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat infolge von Paraffinabscheidung Opalescenz ein.

DALMATINER SPIKÖL. Zwei in Dalmatien hergestellte Öle hatten die Eigenschaften[2]): $d_{15°}$ 0,9033 und 0,9022, α_D —0°53′ und —0°10′, α_D der ersten 10 % +0°16′ und +2°14′, S. Z. 0,9 und 0,9, E. Z. 5,6 und 5,4, löslich in 5 und in 4 Vol. 60 %igen und in 3 und 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der erste mit Sicherheit im Spiköl nachgewiesene Bestandteil ist der Campher[3]), ein Körper, der im echten Lavendelöl, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, nicht vorkommt, obwohl ihn die älteren Autoren gefunden haben wollen. Man wird deshalb wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß ein Teil der früheren Untersuchungen an Spiköl und nicht an Lavendelöl ausgeführt wurde. Außer Campher fand G. Bruylants[4]) auch noch Borneol im Spiköl.

Vollständig untersucht wurde das Öl teils von G. Bouchardat allein[5]), teils von diesem in Gemeinschaft mit R. Voiry[6]). Nach häufig wiederholtem Fraktionieren wurde eine unbedeutende Menge (0,2 bis 0,25 %) eines um 160° siedenden Öls erhalten, das beim Einleiten von Salzsäure ein festes, bei 129° schmelzendes Chlorhydrat lieferte. Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat wurde dieses größtenteils zerlegt und gab rechts-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 85.

[2]) *Ibidem* 84.

[3]) R. Kane, Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 163. — A. Lallemand, Liebigs Annalen **114** (1860), 198.

[4]) Chem. Zentralbl. **1879**, 616.

[5]) Compt. rend. **117** (1893), 53 und 1094.

[6]) *Ibidem* **106** (1888), 551.

drehendes, in der Kälte erstarrendes Camphen. Ob neben dem d-Camphen im Öle noch d-α-Pinen enthalten ist, konnte nicht sicher entschieden werden. Bouchardat glaubt den Teil des festen Chlorhydrats, der durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat nicht verändert wurde, für Pinenchlorhydrat ansprechen zu sollen. Die um 175° siedenden Anteile, etwa 10 % des Öls, erstarrten im Kältegemisch und bestanden aus Cineol, $C_{10}H_{18}O$, von dem sowohl die Salzsäureverbindung, wie das zinnoberrote Dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ hergestellt wurden.

Die um 200° übergehende Fraktion erwies sich als ein Gemisch von l-Linalool, d-Campher und d-Borneol.

Das Linalool (Sdp. 198 bis 199°; α_D — 16° 44′) wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geranylacetat übergeführt. Das aus dem Campher hergestellte Campheroxim hatte alle Eigenschaften des aus gewöhnlichem Campher erhaltenen Oxims. Das Borneol drehte, nachdem es mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid vom Campher getrennt war, ebenfalls rechts.

Spiköl enthält möglicherweise auch Terpineol, denn Bouchardat erhielt beim Einleiten in die Fraktion vom Siedepunkt des Terpineols Dipentendichlorhydrat. Die Entstehung dieses Chlorhydrats ist jedoch nicht unbedingt auf Terpineol zurückzuführen, denn es könnte sich vielleicht auch aus dem Linalool oder Geraniol gebildet haben. Das Geraniol ist aber bisher auch nicht einwandsfrei nachgewiesen. Salzsäure lieferte mit den nach Geraniol riechenden, im Vakuum von 145 bis 160° siedenden Anteilen ein flüssiges Chlorhydrat von den Eigenschaften des Geranylchlorids[1]). Die Analyse des zuletzt übergehenden Öls vom Sdp. 250° gab auf $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen, was auf ein Sesquiterpen schließen läßt.

Prüfung. Terpentinöl, womit Spiköl wohl am häufigsten verfälscht wird, gibt sich durch die Erniedrigung des spez. Gewichts, die Verminderung der Löslichkeit und, wenn französisches Terpentinöl in größeren Mengen zugegen ist, durch die

[1]) Auf diese Weise hergestelltes Geranylchlorid ist nach F. Tiemann (Berl. Berichte **31** [1898], 832) keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer isomerer Chloride. Vgl. auch weitere Arbeiten über Geranylchlorid von J. Dupont u. L. Labaune in den Berichten von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 21, April **1910**, 42, sowie von M. O. Forster u. D. Cardwell im Journ. chem. Soc. **103** (1913), 1338.

Umkehrung der Drehungsrichtung nach links zu erkennen. Ist der Gehalt an diesem Öl so klein, daß die optische Drehung nur eine Verminderung aber keine Umkehr erleidet, während spez. Gewicht und Löslichkeit das Öl verdächtig erscheinen lassen, so muß man die bei der fraktionierten Destillation zuerst übergehenden 10 % im Polarisationsapparat prüfen. Die niedrigst siedenden Anteile des Spiköls sind fast stets rechtsdrehend, während selbst ein mäßiger Zusatz von französischem Terpentinöl Linksdrehung verursacht. Übrigens ist beim echten Spiköl die Menge der um 160° siedenden Terpene nur minimal, sodaß auch dann, wenn bei dieser Temperatur größere Quantitäten rechtsdrehender Terpene überdestillieren, das Öl für verfälscht (amerikanisches Terpentinöl, Campheröl) zu erklären ist.

Schwieriger zu erkennen ist Rosmarinöl, das aber seltener zur Verfälschung verwendet wird, da sein Zusatz wegen des geringen Preisunterschieds wenig lohnend ist. Spez. Gewicht, Drehungsvermögen und Siedetemperatur sind bei Spik- und Rosmarinöl fast gleich, nur die Löslichkeit in 70 und besonders in 60 %igem Alkohol ist verschieden. Gemische dieser beiden Öle lösen sich häufig zwar in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols klar auf, die Lösung trübt sich aber bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels.

Ebenfalls schwer nachzuweisen sind Zusätze von spanischem Salbeiöl (s. dieses).

769. Öl von Lavandula Stoechas.

Herkunft und Gewinnung. *Lavandula Stoechas* L. ist in Spanien als *„Romero santo“* (heiliger Rosmarin) oder als *„Cantueso“* bekannt. Das ätherische Öl wird dort, ebenso wie das von *Lavandula dentata* L., für den Hausgebrauch in der Weise gewonnen, daß man die frischen, blühenden Pflanzen mit den nach unten gewendeten Blütenköpfen in Flaschen hängt, diese verschließt und eine Zeitlang den Sonnenstrahlen aussetzt. Am Boden sammelt sich dann ein Gemisch von Wasser und ätherischem Öl, das als blutstillendes Mittel, zur Waschung von Wunden sowie gegen Ausschläge verwendet wird.

Gelegentlich wird das Öl aber auch auf gewöhnlichen Destillierblasen gewonnen. An einem in Spanien auf letztere Art hergestellten Produkt, dessen botanische Abstammung von

Lavandula Stoechas durch besondere Untersuchung sichergestellt war, ermittelten Schimmel & Co. folgende Werte: $d_{15°}$ 0,9317, α_D —39°40', $n_{D20°}$ 1,47099, S. Z. 2,8, E. Z. 101,7 = 35,6 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Ganz ähnlich verhielt sich eine weitere Probe: $d_{15°}$ 0,9340, α_D —40°, $n_{D20°}$ 1,47058, S. Z. 3,3, E. Z. 108,8 = 38 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Beide Öle lösten sich in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alohols. Im Geruch erinnerten sie an Ysop. Leider standen von ihnen nur geringe Mengen zur Verfügung, doch konnte immerhin festgestellt werden, daß sie reich an Cineol waren; ferner ließen sich daraus ein minzig-campherig riechendes Keton (Semicarbazon, Smp. 224°, vielleicht identisch mit Pinocamphon) und ein stark links drehender (α_D —115°50') Alkohol isolieren[1]).

770. Öl von Lavandula dentata.

Das Öl von *Lavandula dentata* L. ist dem von *Lavandula Stoechas* ähnlich, aber doch durch den Geruch, der starke Anklänge an Rosmarinöl und Campher hat, deutlich von diesem verschieden. Weitere Unterschiede sind die Rechtsdrehung und der geringere Estergehalt. Über Herstellung und Verwendung des Öls ist dasselbe zu sagen, wie von dem von *Lavandula Stoechas,* hinzuzufügen ist nur, daß es außer in Spanien auch ab und zu in Südfrankreich hergestellt wird.

Eigenschaften. Aus trocknen Blüten erhielten Schimmel & Co.[2]) 0,755 % Öl von gelbbrauner Farbe und campherartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,9620; α_D +35°30'; $n_{D20°}$ 1,47909; S. Z. 5,16; E. Z. 13,1; E. Z. nach Actlg. 67,9; löslich in 2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert infolge Paraffinabscheidung. Bei in Spanien und Südfrankreich hergestellten Destillaten bewegten sich die Konstanten innerhalb folgender Grenzen[3]): $d_{15°}$ 0,9420 bis 0,9531, α_D +32°6' bis +44°46', $n_{D20°}$ 1,46842 (1 Bestimmung), S. Z. 1,4 bis 1,8, E. Z. 12,7

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co. Ein von der Firma in ihrem Oktoberbericht 1889 (S. 54) erwähntes Öl von *Lavandula Stoechas* ($d_{15°}$ 0,942; Siedetemperatur 180 bis 245°) stammte aller Wahrscheinlichkeit nach von *Lavandula dentata.*

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 40; April 1908, 58; April 1915, 33. Ein im Bericht Oktober 1889, 54, erwähntes Öl von *Lavandula dentata* stammte vielleicht von *Lavandula Stoechas* L.

[3]) Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

bis 24,1, löslich in etwa 2 Volumen 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz vereinzelt schwache Opalescenz.

Zusammensetzung. Als Bestandteile des von ihnen selbst destillierten Öls (siehe oben) ermittelten Schimmel & Co. d-Campher (Smp. 175 bis 175,5°; Oxim, Smp. 117 bis 118°; Semicarbazon, Smp. 231°) und d-Fenchon (Oxim, Smp. 165°); möglicherweise kommt auch Fenchylalkohol darin vor.

771. Öl von Lavandula pedunculata.

Ein aus Portugal stammendes Öl von *Lavandula pedunculata* Cav. beschreiben Schimmel & Co.[1]) folgendermaßen:

„Das Öl hat einen schwer definierbaren, nicht angenehmen Geruch und dürfte deshalb für praktische Zwecke nicht brauchbar sein. $d_{15°}$ 0,939; α_D — 44° 54′. Es löst sich in gleichen Teilen 80 %igen Alkohols klar auf. Die hohe Verseifungszahl 111,7 entspricht einem Gehalt von 39 % des Essigsäureesters eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Beim Überdestillieren des verseiften Öls mit Wasserdampf ging eine hellgelbe Flüssigkeit über. Die erste Fraktion enthielt Cineol, wie durch die Cineol-Jodol-Verbindung nachgewiesen wurde. Der Geruch dieser Fraktion macht außerdem die Gegenwart von Thujon wahrscheinlich".

772. Öl von Lavandula Burmanni.

Vom Indian Institute of Science in Bangalore haben Schimmel & Co.[2]) kleine Mengen zweier von *Lavandula Burmanni* Benth. stammender Destillate erhalten. Das eine war aus den Blättern, das andre aus den Blüten der Pflanze gewonnen.

Das Blätteröl war von gelber Farbe, hatte einen citralähnlichen Geruch und zeigte: $d_{15°}$ 0,9131, α_D — 0° 40′, S. Z. 9,9, E. Z. 36,3, löslich in 1,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ganz anders waren die Eigenschaften des hellbraunen Blütenöls: $d_{15°}$ 0,9309, α_D + 1° 40′, S. Z. 1,9, E. Z. 115,7, lösl. in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, nur mit Trübung lösl. in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Da das Öl einen deutlichen Fenchongeruch hatte, wurde versucht, das Fenchon näher zu charakterisieren. Nach Behandlung mit Kaliumpermanganat zur Entfernung

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 33.
[2]) *Ibidem* Oktober 1913, 110.

von leicht oxydablen Bestandteilen blieb nur sehr wenig Öl von starkem Fenchongeruch zurück, das eine geringe Menge eines Oxims vom Smp. 160° lieferte. Ob es sich dabei um aktives Fenchon (Oxim, Smp. 164 bis 165°) oder um die inaktive Form (Oxim, Smp. 158 bis 160°) handelte, ließ sich bei der geringen Menge Öl nicht mit Sicherheit entscheiden.

773. Marrubiumöl.

H. Haensel[1]) beschreibt zwei Marrubiumöle und zwar das Öl von *M. album:* Ausbeute aus dem Kraut 0,05626 %, konkret, Smp. 17,5°, d 0,9414 und das Öl von *M. nigrum:* Ausbeute aus dem Kraut 0,036 %, konkret, Smp. 16,5°, d 0,934.

Als *Herba Marrubii albi* waren früher die Blätter von *M. vulgare* L. offizinell.

774. Öl von Lophanthus rugosus.

Die Gattung *Lophanthus* (Familie der *Labiatae*) umfaßt 6 bis 8 Arten, die in Nordamerika und Ostasien vorkommen. Während *L. anisatus* (siehe unten) aus Nordamerika stammt, ist *L. rugosus* Fisch. et Mey. eine in Ostasien wildwachsende und auch kultivierte Pflanze, die bis 1,20 m hoch werden kann. P. de Vilmorin und F. Levallois[2]) erzielten bei der Destillation eine Ölausbeute von etwa 0,23 % (berechnet auf frisches Kraut?). Die Blütenzweige enthalten etwas mehr Öl, bis 0,5 %. Das Öl ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit 95 %igem Alkohol mischbar ist und sich ferner in 1,2 Vol. 90 %igen, 4,5 Vol. 85 %igen und 23 Vol. 70 %igen Alkohols löst. $d_{15°}^{4°}$ 0,962 bis 0,967; $[\alpha]_D + 4,89$ bis $+ 6,19°$; V. Z. 3,7; V. Z. nach Actlg. 7,4. Das Öl reagiert schwach mit Bisulfit. Etwa 8 % sieden von 60 bis 63° (10 mm), 2 % von 63 bis 90° (10 mm), 86 % von 90 bis 94° (10 mm) und etwa 4 % über 100° unter teilweiser Zersetzung. Der Hauptbestandteil scheint Methylchavicol zu sein (gekennzeichnet durch Überführung in Anethol vom Smp. ca. 20°). Die Anteile vom Sdp. ca. 60° (10 mm) enthalten vermutlich d-Limonen: Sdp. 174°, $d_{4°}^{15°}$ 0,8494, $[\alpha]_D + 106,8°$, Tetrabromid, Smp. 104°, Nitrosochloride, Smp. 103

[1]) Pharm. Ztg. 47 (1902), 74.
[2]) Bull. Soc. chim. IV. 15 (1914), 342.

resp. 105°. Bei der Reinigung des Nitrosochlorids wurde ein Anteil erhalten vom Smp. 154°, dessen zugehöriger Kohlenwasserstoff noch nicht ermittelt worden ist.

775. Öl von Lophanthus anisatus.

Das Kraut von *Lophanthus anisatus* Benth. (*Agastache foeniculum* [Pursh] O. Kuntze) riecht esdragonartig. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus dem Botanischen Garten in Marseille einen kleinen Posten Lophanthuskraut, aus dem sie durch Destillation mit Wasserdampf 0,11 % eines braungrünen Öls von angenehm anisartigem Geruch gewannen. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9640, $n_{D20°}$ 1,51655, S. Z. 2,8, E. Z. 14,0, löslich in 0,5 bis 1 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Die optische Drehung konnte wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck (3 mm) gingen etwa 80 % einheitlich bei 68° über. Die weitere Untersuchung dieser Fraktion ergab, daß sie ausschließlich aus Methylchavicol bestand, das demnach die Hauptmenge des Lophanthusöls bildet. Die Identität mit Methylchavicol ergab sich einerseits aus den Konstanten (Sdp. 215 bis 216°; $d_{15°}$ 0,9663; $n_{D20°}$ 1,51966), andrerseits daraus, daß beim Kochen mit Alkali Anethol erhalten wurde ($d_{20°}$ 0,9848; $n_{D20°}$ 1,55800).

Ein früher von Schimmel & Co.[2]) untersuchtes Öl stammte aus Nordamerika. $d_{20°}$ 0,943; α_D —7° 10′.

776. Katzenminzöl.

Das Öl der von Europa nach Nordamerika eingeführten[3]) und als Hausmittel gebrauchten Labiate *Nepeta Cataria* L. (Catmint, Catnep) hat einen nicht angenehmen, minz- und campherartigen Geruch. d 1,041[4]).

Ein sizilianisches Nepetaöl, dessen genauere Abstammung nicht festzustellen war, wurde von J. C. Umney und C. T.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 71.

[2]) *Ibidem* April **1898**, 58.

[3]) Alice Henkel, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 219; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 145.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 40.

Bennett[1]) untersucht. Seine Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,927, α_D + 12°, Gesamtalkoholgehalt (Menthol) 22,2 %, Estergehalt (Menthylacetat) 3,3 %, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Geringe Mengen eines Ketons, vielleicht Menthon oder Pulegon, schienen darin enthalten zu sein.

777. Öl von Nepeta Nepetella.

Die Labiate *Nepeta Nepetella* L. kommt in der Umgegend von Saint-Auban (Seealpen) in ziemlich großen Mengen vor[2]). Sie besitzt einen eigentümlichen Pfefferminzgeruch. Das nach beendigter Blütezeit gewonnene Öl (Ausbeute 0,0598 %) war schwerer als Wasser und bildete eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 1,03984, $d_{32°}$ 1,02536, α_D + 15° 12′, α_D des acetylierten Öls + 17° 20′, S. Z. 45,5, E. Z. 245,7, E. Z. nach Actlg. 314,5. Es löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trübte sich die Mischung. Aus dem Öl wurde ein fester, nach Menthol riechender Körper isoliert; die Verseifungslauge lieferte nach dem Ansäuern ein gleichzeitig nach Capryl- und nach Valeriansäure riechendes Öl. Ein Teil des Öls vereinigte sich mit Bisulfit.

778. Gundermannkrautöl.

Aus dem getrockneten Gundermannkraut von *Nepeta Glechoma* Benth. *(Glechoma hederacea* L., Familie der *Labiatae)* erhielten Schimmel & Co.[3]) 0,03 % ätherisches Öl von schwer definierbarem, nicht angenehmem Geruch und dunkelgrüner Farbe. $d_{15°}$ 0,925.

H. Haensel[4]) gewann bei der Destillation des trocknen Krautes nur 0,064 % Öl. Es war dunkelbraun, von festen Anteilen durchsetzt und hatte einen nicht angenehmen, aber sehr durchdringenden Geruch. $d_{21°}$ 0,9296; S. Z. 0; V. Z. 111. Es enthielt Spuren eines Aldehyds oder Ketons.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 861. — Chemist and Druggist **67** (1905), 970.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 41.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 55.

[4]) Apotheker Ztg. **23** (1908), 279.

779. Taubnesselöl.

Aus dem trocknen Kraut von *Lamium album* L. erhält man nach H. Haensel[1]) 0,537 % eines dunkel gefärbten, in der Kälte kristallinische Teilchen absondernden Öls.

780. Salbeiöl.

Oleum Salviae. — Essence de Sauge. — Oil of Sage.

Herkunft. Die zur Familie der *Labiatae* gehörige, halbstrauchartige Salbei, *Salvia officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerländern einheimisch und wird in vielen Ländern mit gemäßigtem Klima als Gartenpflanze und für arzneiliche Zwecke kultiviert.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Öls im Großen wird die in Dalmatien massenhaft wildwachsende Salbei verwendet. Die Destillation geschieht entweder an Ort und Stelle, oder die Fabriken ätherischer Öle beziehen zur Verarbeitung das getrocknete, in stark zusammengepreßten, mit eisernen Bändern umschnürten Ballen in den Handel kommende Salbeikraut. Die Ölausbeute beträgt bei dalmatischen Blättern 1,3 bis 2,5 %. Bei einer Destillation deutscher Blätter wurde 1,4 % Öl erhalten.

Seit einer Reihe von Jahren kommt auch spanisches Salbeiöl in den Handel. Seine botanische Herkunft steht noch nicht sicher fest.

Eigenschaften. DALMATINER ÖL. Es ist eine gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem eigentümlichen Geruch des Krautes, der gleichzeitig an Rainfarn und an Campher erinnert. $d_{15°}$ 0,915 bis 0,930; $\alpha_D + 2°5'$ bis $+25°$; $n_{D20°}$ 1,458 bis 1,468; S. Z. bis 2; E. Z. 6 bis 17; E. Z. nach Actlg. 40 bis 60; löslich in 1 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; von 70 %igem Alkohol sind 3 bis 12 Vol. zur Lösung erforderlich, doch sind nicht alle Öle klar darin löslich.

Wie Jahreszeit und Beschaffenheit des Destillationsmaterials die Öle beeinflussen, zeigten[2]) zwei authentische Dalmatiner Salbeiöle. Während sich das eine Öl, das im August aus trockner Salbei destilliert worden war, in allen seinen Eigenschaften normal verhielt ($d_{15°}$ 0,9165; $\alpha_D + 25°$; $n_{D20°}$ 1,45871; S. Z. 9,3), hatte ein andres, im Mai aus frischem Kraut

[1]) Apotheker Ztg. **26** (1911), 388.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 79.

gewonnenes Öl ein derartig niedriges spezifisches Gewicht — $d_{15°}$ 0,9111 —, wie man es bei Dalmatiner Salbeiölen sonst nicht beobachtet. Die übrigen Konstanten des Öls waren die gewöhnlichen: $\alpha_D + 20° 22'$, S. Z. 1,0, E. Z. 10,3.

SPANISCHES ÖL[1]. Das spanische Salbeiöl hat einen vom Dalmatiner Öl etwas abweichenden, dem Rosmarinöl verwandten Geruch. $d_{15°}$ 0,910 bis 0,933; $\alpha_D - 17$ bis $+ 20°$; S. Z. bis 1,0; E. Z. 5 bis 44, meist über 15; E. Z. nach Actlg. 40 bis 75; löslich in 0,5 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, vereinzelt mit Opalescenz.

Zusammensetzung. H. Seyler[2]) erhielt bei der Fraktionierung von deutschem[3]) Salbeiöl 1 bis 2 % eines unterhalb 155° siedenden Vorlaufs, der sich durch wiederholtes Destillieren über Natrium in drei Anteile trennen ließ. Die zuerst übergehende Fraktion vom Sdp. 142 bis 145° ($d_{20°}$ 0,80; n_D 1,4438; $\alpha_D + 1° 40'$) lieferte auf $C_{10}H_{18}$ stimmende Analysen. Dieser Kohlenwasserstoff, der „Salven" genannt wurde, gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat fast quantitativ eine Säure, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{16}O_2CON_3H_3$, bei 204° schmolz, und die möglicherweise identisch mit β-Tanacetoketosäure (β-Thujaketonsäure) ist.

CH$(CH_3)_2$
|
C
H_2C CH_2
HC CH_2
CH·CH_3.

Salven hat vermutlich die nebenstehende Konstitutionsformel eines Dihydrotanacetens.

Aus dem Vorlauf eines spanischen Salbeiöls konnte kein Salven isoliert werden.

Aus der von 156 bis 158° siedenden, linksdrehenden Fraktion hatten W. A. Tilden und W. A. Shenstone[4]) sowie M. M. P. Muir und S. Sugiura[5]) ein Nitrosochlorid erhalten. Durch die von

---

[1]) Andre, in der Literatur als Salbeiöle beschriebene Öle siehe unter Öl von *Salvia triloba* auf S. 488 u. 490.

[2]) Berl. Berichte **35** (1902), 550.

[3]) Unter deutschem Salbeiöl ist hier ein in Deutschland destilliertes Öl zu verstehen.

[4]) Journ. chem. Soc. **1877**, I. 554; Jahresb. f. Chem. **1877**, 427.

[5]) Philosoph. Magaz. and Journ. of Science V. 4 (1877), 336. — Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. **1877**, II. 548; Jahresb. f. Chem. **1877**, 957. — Chem. News **37** (1878), 211; Journ. chem. Soc. **33** (1878), 292; Jahresb. f. Chem. **1878**, 980. — Journ. chem. Soc. **37** (1880), 678; Chem. News **41** (1880), 223; Jahresb. f. Chem. **1880**, 1080.

Wallach ausgeführte Überführung der Nitrosylchloridverbindung in Nitrosopinen[1] ($C_{10}H_{15}NO$, Smp. 130°) sowie durch die Umwandlung der Fraktion in Dipenten[2] (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°) wurde die Identität des Kohlenwasserstoffs mit d-α-Pinen festgestellt. Über die Drehungsrichtung gehen die Angaben auseinander. Muir und Sugiura fanden die Fraktion das eine Mal links-, das andre Mal aber rechtsdrehend, Wallach hingegen inaktiv. Das Pinen besteht also wahrscheinlich aus einem Gemenge der beiden optisch Isomeren, worin bald das eine, bald das andre vorherrscht.

Das von 174 bis 178° siedende Öl gab keine Nitrosylchloridverbindung. Mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung gelang es Wallach, reines Cineol abzuscheiden[1].

Die von 198 bis 203° siedende Fraktion wurde von Muir und Sugiura Salviol genannt und als Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Körpers zuerst $C_{10}H_{16}O$, später $C_{10}H_{18}O$ angegeben. Semmler erklärte anfangs das bis 50% des Öls ausmachende „Salviol" für identisch mit Thujon oder Tanaceton[3], äußerte aber später Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht[4]. Schimmel & Co.[5]) gelangten durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der entsprechenden, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Körper aus Salbeiöl und Thujaöl, Rainfarnöl und Wermutöl zu der Überzeugung, daß diese vollständig gleich seien. Wallach[6] endlich erhielt dieselben Derivate, gleichgültig ob er vom Thujon, vom Tanaceton, vom Salvon oder vom Absinthol ausging.

Wie Wallach[7] später feststellte, ist im Salbeiöl d-β-Thujon (Semicarbazon, Smp. 174°) neben l-α-Thujon (Semicarbazon, Smp. 186°) enthalten.

F. Rochleder[8] hatte bei der Oxydation des Salbeiöls Campher erhalten, der entweder schon ursprünglich in dem

[1]) Liebigs Annalen **252** (1889), 103.
[2]) *Ibidem* **227** (1885), 289.
[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 3350.
[4]) *Ibidem* **27** (1894), 895.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 51.
[6]) Liebigs Annalen **286** (1895), 93.
[7]) *Ibidem* **336** (1904), 270.
[8]) *Ibidem* **44** (1842), 4.

Öle enthalten war oder aber erst durch Oxydation des Borneols gebildet sein konnte. Die höher siedenden Anteile des Öls schieden nach Sugiura und Muir beim Abkühlen Kristalle ab, die zwar ein ähnliches Verhalten wie Campher zeigten, aber nicht in allen Eigenschaften damit übereinstimmten. Um die Frage zu entscheiden, ob wirklich Campher im Salbeiöl enthalten ist oder nicht, wurde von Schimmel & Co[1]) ein von ihnen aus Dalmatiner Kraut destilliertes Öl fraktioniert und die Fraktionen, die nach ihrem Siedepunkt Campher enthalten konnten, im Kältegemisch abgekühlt, ohne daß sich jedoch ein fester Körper abgeschieden hätte. Da die Acetylierung der Fraktion 205 bis 215° die Anwesenheit eines Alkohols (etwa 8 % berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) anzeigte, so wurde ein Teil mit Benzoylchlorid behandelt. Nach Trennung und Verseifung des gebildeten Benzoësäureesters wurde ein Körper von allen Eigenschaften des Borneols (Smp. 204°; α_D in 10 %iger alkoholischer Lösung +0°23′) gewonnen. Das Borneol des Salbeiöls ist demnach schwach rechtsdrehend. Campher war nach dieser Untersuchung im Salbeiöl nicht nachweisbar.

Bei einer später von Schimmel & Co.[2]) vorgenommenen Untersuchung wurde aber d-Campher (Oxim, Smp. 118°) aufgefunden. Er ist neben Borneol hauptsächlich in dem beim Kohobieren des Destillationswassers gewonnenen Öl enthalten.

Das englische Salbeiöl soll nach Muir[3]) viel Cedren, Sdp. 260°, wenig Terpen und nur Spuren sauerstoffhaltiger Bestandteile enthalten (?).

781. Öl von Salvia triloba.

Ein der Firma Schimmel & Co.[4]) aus Jaffa übermitteltes syrisches Salbeiöl, dessen Stammpflanze nach Feststellung des Adjunkten am Botanischen Institut zu Wien, Herrn Dr. A. Ginzberger, *Salvia triloba* L. war, hatte nachstehende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9116, α_D −3°28′, E. Z. 10,3, entsprechend 3,6 % Bornylacetat, löslich in 15 bis 16 Vol. 70 %igen Alkohols und in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 40.

[2]) *Ibidem* Oktober 1907, 82.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 81.

Nach einer später ausgeführten Untersuchung enthält das Öl Cineol (Jodolverbindung, Smp. 113 bis 114°) und geringe Mengen l-Campher (Semicarbazon, Smp. 235 bis 236°). Die höchstsiedende Fraktion gab ein festes Semicarbazon, das mit Methylalkohol behandelt wurde. Im Rückstand blieb das Camphersemicarbazon. Beim Verdampfen der methylalkoholischen Lösung blieb ein Semicarbazon zurück, das nach nochmaligem Reinigen bei 162° schmolz und beim Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure nach Thujon roch[1]).

782. Öl von Salvia cypria.

Die auf der Insel Cypern wachsende *Salvia cypria* Ung. et Kotschy liefert ein blaßgelbes Öl[2]), dessen Geruch an Campher und Campheröl erinnert. An zwei Proben wurden folgende Konstanten beobachtet: $d_{15°}$ 0,9263 und 0,925, $\alpha_{D20°}$ — 6° 31′ und — 22° 23′, V. Z. 13,9 und 8, V. Z. nach Actlg. 38,9 und 36, löslich in 0,8 und 1 Volumen 80 %igem Alkohol. Das Öl unterscheidet sich vom gewöhnlichen Salbeiöl durch seine Linksdrehung. Es enthält ca. 75 % Cineol (Resorcinmethode) und ein wenig Campher.

Das eine von diesen Ölen stimmt ziemlich genau mit einem ebenfalls auf Cypern gewonnenen Öl überein, das Schimmel & Co.[3]) vor mehreren Jahren vom Imperial Institute erhalten hatten. Es war blaßgelb, von besonderem Geruch und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9263, α_D — 6° 15′, $n_{D20°}$ 1,46664, S. Z. 0, E. Z. 6,4, E. Z. nach Actlg. 36,0, mit Opalescenz löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols, auch die anfangs klare Lösung in 90 %igem Alkohol opalisiert beim Verdünnen.

Mit diesem Öl ist möglicherweise identisch ein Öl, das von der großblütigen Form der Salbei stammen sollte und das von O. Wallach[4]) untersucht worden ist. $d_{15°}$ 0,9084; α_D — 10,06°. Es enthielt keine Spur von Thujon, wohl aber l-α-Pinen (Nitrosopinen, Smp. 132°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 42.

[2]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 429.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 94.

[4]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1905**, Heft 1. Sitzung vom 11. Februar 1905, S. 1.

l-Campher (Semicarbazon, Smp. 236°). Aus der Fraktion vom Sdp. 160 bis 175° ließ sich mittels salpetriger Säure ein kristallisierter Körper vom Smp. 85 bis 86° abscheiden, der sich nicht wie eins der bekannten Phellandrennitrite verhielt.

In der Literatur sind mehrere linksdrehende Salbeiöle von unbekannter botanischer Herkunft beschrieben worden. Da ihre Konstanten ziemlich gut mit denen von *S. cypria* und von *S. triloba* übereinstimmen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sie von einer dieser beiden Pflanzen abstammen.

$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslich in
			Aus Syrien:			
0,9175[1])	—9°35′	1,46734	—	7,3	—	1 Vol. 80%igen Alkohols u. m.
0,9283[2])	—4°	—	1,5	9,8	—	nicht in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Scheinbar verharzt.
0,9843[3])	—6°8′	—	—	—	—	1,5 Vol. 70%igen Alkohols u. m. 1 Vol. 80%igen Alkohols u. m.
			Aus Korfu:			
0,9153[4])	—15°14′	1,46882	0,5	9,0	—	ca. 25 Vol. 70%igen Alkohols.
0,9132[4])	—15°5′	1,46832	0,5	10,6	—	1,3 Vol. 80%igen Alkohols u. m.

783. Muskateller Salbeiöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Muskateller Salbei, *Salvia Sclarea* L., ist in Nordafrika und Südeuropa heimisch; sie wurde früher auch in Deutschland hin und wieder in Weinbergen angepflanzt und ist von dort aus verwildert. Die Pflanze wird jetzt in Deutschland (Miltitz)[5]) und in Südfrankreich (Hérault, Gard, Vaucluse, Var, Alpes-Maritimes)[6]) zur Öldestillation kultiviert. Man destilliert die Blütenstände mit und ohne Blätter. Die Ausbeute ist außerordentlich schwankend, je nachdem mehr oder weniger Blätter mitdestilliert werden, oder ob die Pflanzenteile ganz frisch, abgewelkt oder ganz trocken der Destillation unterworfen werden. Berechnet man das Öl auf das frische Material, so erhält man zwischen 0,03 und 0,14%, und aufs trockne

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 62.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 25.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 81.

[5]) *Ibidem* April **1889**, 44; Oktober **1894**, 38.

[6]) Parfum. moderne **5** (1912), 91.

bezogen, zwischen 0,2 und 1 %. In Frankreich[1]) werden aus frischen Blütenständen 0,05 bis 0,08, selten bis 0,1 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Der Geruch ist angenehm lavendelartig und erinnert nach der Verdunstung der flüchtigeren Anteile auffallend an Ambra. Wie die Ausbeuten, so schwanken auch die Eigenschaften des Öls innerhalb sehr weiter Grenzen.

Bei deutschem Muskateller Salbeiöl wurde beobachtet: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,960, α_D links bis —45°, vereinzelt schwach rechts, $n_{D20°}$ 1,477 bis 1,504, S. Z. 1 bis 17, E. Z. 18 bis 155 = 6,3 bis 54,25 % Ester, berechnet auf Linalylacetat. Zur Lösung sind von 90 %igem Alkohol bis 1,5 Vol. erforderlich, doch tritt bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels, infolge von Paraffinabscheidung, alsbald Opalescenz bis Trübung ein.

Französisches Öl: $d_{15°}$ 0,896 bis 0,930[2]), α_D —11 bis —63°[2]), $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,474, S. Z. bis 1, E. Z. 110 bis 206[3]) = 38 bis 73 % Linalylacetat. Löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr Trübung. Von 90 %igem Alkohol genügen bis zu 0,5 Vol. zur Lösung, auf weiteren Alkoholzusatz tritt auch hier bei den meisten Ölen sehr bald Opalescenz bis Trübung ein.

Zusammensetzung. Roure-Bertrand Fils[4]) haben nach dem Verseifen aus dem Öl größere Mengen Linalool isoliert, das durch das bei 65° schmelzende Phenylurethan gekennzeichnet wurde. Wenn auch in den Verseifungslaugen die Säure nicht bestimmt wurde, so macht doch der lavendelähnliche Geruch einen Gehalt des Öls an Linalylacetat wahrscheinlich, worauf schon früher hingewiesen worden ist[5]). Neben dem veresterten enthält das Öl auch freies Linalool[6]).

784. Öl von Ramona stachyoides.

Ramona stachyoides (Benth.) Briquet (*Audibertia stachyoides* Benth.; *Salvia mellifera* Greene) ist eine im südlichen Kalifornien vorkommende, dort „Black sage" genannte, strauchartige Labiate.

[1]) Parfum. moderne 5 (1912), 91.
[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1906, 40.
[3]) Parfum. moderne 5 (1912), 93.
[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1908, 10.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 38.
[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Die frischen, blühenden Pflanzen lieferten F. Rabak[1]) 0,75 % farbloses, nach Campher riechendes Öl von den Eigenschaften: $d_{24°}$ 0,9144, $\alpha_D + 30,2°$, $n_{D24°}$ 1,4682, S. Z. 2, E. Z. 2,5, E. Z. nach Actlg. 27,1, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 3½ Volumen trübt sich die Lösung. Bei —15° scheiden sich aus dem Öl 11,3 % d-Campher aus (Smp. 174 bis 175°; Smp. des Semicarbazons 232 bis 233°). Von freien Säuren enthielt es geringe Mengen Ameisensäure, von gebundenen Säuren Essigsäure und möglicherweise eine Spur Ameisensäure. Weitere Bestandteile des Öls sind etwa 22,5 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 111 bis 112°), sowie vielleicht Pinen, Thujon und Borneol. Der Gesamtcamphergehalt betrug etwa 40 %.

Später ist das Öl von C. E. Burke und C. C. Scalione[2]), die es aus im Februar gesammelten Blättern und Zweigen in einer Ausbeute von etwa 0,9 % destilliert hatten, untersucht worden. Das Material war auf dem Transport etwas eingetrocknet. Die Eigenschaften des Öls waren: $d_{15°}$ 0,8979, $\alpha_D + 24,4°$, n_D 1,4729, S. Z. 2,2, E. Z. 1,6, unlöslich in 70 %igem Alkohol. In der Kälte schied sich nichts Festes aus, im Gegensatz zu dem von Rabak untersuchten Öl, aus dem sich bei —15° 11,3 % Campher absetzte. Gefunden wurden in dem Öl 6 % α-Pinen (Smp. des Chlorhydrats 131°), 30 % Cineol (Phosphorsäuremethode; Nachweis durch die Jodolverbindung), 25 % inaktive Terpene, 8 % Thujon (Sdp. 200°; d 0,917; α 25,9°; Tribromid, Smp. 122°), 25 % Campher und 5 % verharzte Anteile. Die inaktiven Terpene bestehen vielleicht aus Dipenten und Terpinen. Spuren eines festen Bromids deuteten auf die Anwesenheit des erstgenannten Körpers, während ein brauner Niederschlag, der sich beim Schütteln mit Beckmannscher Chromsäuremischung bildete, auf Terpinen hinwies[3]).

In dem von Rabak untersuchten Öl waren mehr hochsiedende Bestandteile vorhanden, was wohl mit der Tatsache zusammenhängt, daß das Destillationsmaterial später gesammelt worden war.

---

[1]) U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. No. 235, S. 14; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 103.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 804.

[3]) Vgl. von Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 815.

785. Öl von Meriandra dianthera.

Schimmel & Co.[1]) erhielten vom Gouvernement der italienischen Kolonie Eritrea zwei dort gewonnene, als Salbeiöle bezeichnete Destillate von hellbrauner Farbe und einem Geruch, der zwar dem des Salbeiöls ähnlich, aber doch deutlich davon verschieden war; außerdem hatten die Öle ein höheres spezifisches Gewicht als Salbeiöl und unterschieden sich von diesem auch durch ihre Linksdrehung. Da eine Probe des verarbeiteten Pflanzenmaterials mitgeschickt worden war, so war es möglich, davon eine botanische Untersuchung ausführen zu lassen. Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, stellte fest, daß die Pflanze gar nicht zur Gattung *Salvia* gehört, sondern mit *Meriandra dianthera* Briq. (*M. benghalensis* Benth.) identisch ist. Die Blätter dieser Labiate finden in der Volksmedizin ähnliche Anwendung wie Salbeiblätter. Bei der Destillation wurden daraus 1,5 % eines hellbraunen Öls erhalten, das im Geruch gleichzeitig an Salbei und Rosmarin erinnerte. $d_{15°}$ 0,9513; α_D — 2° 5′; $n_{D20°}$ 1,47490; S. Z. 3,7; E. Z. 14,8; löslich in 2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Beim Einstellen in ein Kältegemisch erstarrte das Öl durch ausgeschiedenen Campher butterartig.

Die beiden in Eritrea dargestellten Öle verhielten sich folgendermaßen:

1. $d_{15°}$ 0,9464, α_D — 0° 30′, $n_{D20°}$ 1,47176, S. Z. 1,0, E. Z. 11,8, löslich in 2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.
2. $d_{15°}$ 0,9526, α_D — 1°, $n_{D20°}$ 1,47548, S. Z. 5,6, E. Z. 9,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Beide Öle wiesen nicht den vollen Gehalt an Campher auf, denn bei der Herstellung von Öl 1 hatte sich während der Destillation ein Teil des Camphers in der Kühlschlange abgeschieden, während er dem Muster 2 durch Ausfrieren teilweise entzogen worden war. Im einen wie im andern Falle hatte man aus Eritrea auch Proben von dem abgeschiedenen Campher eingeschickt, der durch den Schmelzpunkt (176°) und sein Oxim (Smp. 118,5°) näher charakterisiert werden konnte. Eine optische Prüfung ergab, daß die rechtsdrehende Modifikation vorlag.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 106.

786. Öl von Monarda punctata.

Herkunft und Eigenschaften. Das Kraut der in Nordamerika Horse mint genannten, perennierenden Labiate *Monarda punctata* L. gibt bei der Destillation im frischen Zustand bis 1 %, im trocknen Zustand etwa 3 % ätherisches Öl von gelbroter oder bräunlicher Farbe und von einem scharfen, thymian- und minzartigen Geruch. d 0,930 bis 0,940; α_D meist inaktiv oder schwach rechts. Beim längern Stehen scheidet sich aus dem Öl Thymol in dicken Kristallen oder Krusten ab. Der Gehalt an diesem Phenol beträgt etwa 60 %[1]).

Zusammensetzung. Das Thymol ist von A. E. Arppe[2]) im Jahre 1846 im Monardenöl aufgefunden worden; es ist darin so reichlich vorhanden, daß das Öl zeitweilig zur Thymolgewinnung in großem Maßstabe benutzt wurde[3]). Auch neuerdings wird sein Anbau zu diesem Zweck in den Vereinigten Staaten empfohlen[4]). Nach einer Untersuchung von H. J. M. Schröter[5]) sollen 50 % eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 170 bis 173°, 25 % eines rechtsdrehenden (!), nicht kristallisierenden Thymols und ein Körper $C_{10}H_{18}O$ (?) vom Sdp. 240 bis 250° in dem Öl enthalten sein. Diese wenig Vertrauen erweckenden Angaben lassen es zweifelhaft erscheinen, ob Schröter wirklich das Öl von *Monarda punctata* L. in Händen hatte.

Um in bezug auf die Stammpflanze ganz sicher zu gehen, ließen W. R. Schumann und E. Kremers[6]) die von ihnen zur Destillation benutzten Pflanzen vorher durch eine botanische Autorität bestimmen. Das aus frischen, in der Nähe von Madison (Wisconsin) wildwachsenden Pflanzen destillierte Öl enthielt 61 % Thymol (bestimmt nach dem in Bd. I, S. 615 beschriebenen Verfahren von Kremers und Schreiner). Die Hauptmenge der Nichtphenole bestand aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dessen Nachweis durch die Darstellung der bei 155 bis 156° schmelzenden Oxyisopropyl-

[1]) Vgl. N. Wakeman, The Monardas. Madison 1911. Bulletin of the university of Wisconsin No. 448.

[2]) Liebigs Annalen **58** (1846), 41.

[3]) Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1885**, 20.

[4]) F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 220.

[5]) Americ. Journ. Pharm. **60** (1888), 113.

[6]) Pharm. Review **14** (1896), 223.

benzoësäure geführt wurde. Die Fraktion 186 bis 202° war sauerstoffhaltig und enthielt, wie es schien, Linalool.

Neben Thymol ist nach einer neueren Untersuchung von W. E. Hendricks und E. Kremers[1]) manchmal ein zweites, beim Abkühlen nicht erstarrendes Phenol, wahrscheinlich Carvacrol, zugegen. Ferner wurden in dem Öl Spuren von d-Limonen durch Darstellung des bei 94° schmelzenden Limonennitrolbenzylamins nachgewiesen.

787. Öl von Monarda citriodora.

Herkunft und Ausbeute. Die in Nordamerika als „Lemon mint" bekannte *Monarda citriodora* Cerv. ist von Illinois bis nach Nebraska und Texas verbreitet[2]).

Bei der Destillation von trocknem, blühendem Kraut erhielt I. W. Brandel[3]) etwa 1 % Öl.

Eigenschaften. Ein citronenartig riechendes Öl von rötlicher Farbe. $d_{20°}$ 0,9437[3]) bis 0,9603[4]). Phenolgehalt 65 bis 80 %; Aldehydgehalt 1,2 bis 4 %.

Zusammensetzung[3]). Die Hauptmenge des Öls besteht aus Carvacrol (Benzoylverbindung des Nitrosoderivats, Smp. 110°), vielleicht mit kleinen Mengen Thymol. Die höchstsiedenden Phenolanteile enthalten Thymohydrochinon (Smp. 140°). Der Aldehyd scheint, dem Geruch nach, ganz oder doch größtenteils Citral zu sein. Möglicherweise ist auch Cymol zugegen. Der Schmelzpunkt der bei der Oxydation der Cymolfraktion erhaltenen Säure wurde zu 124° (statt 156°) gefunden.

788. Öl von Monarda didyma.

Herkunft und Ausbeute. Flückiger[5]) erwähnt das Öl der in Nordamerika einheimischen *Monarda didyma* L. mit folgenden Worten: „1796 beobachtete Apotheker Brunn in Güstrow einen

[1]) Pharm. Archives 2 (1899), 73.
[2]) N. Wakeman, *loc. cit.* S. 8.
[3]) Pharm. Review 22 (1904), 153.
[4]) C. Lefebvre u. N. Wakeman, Midland Drugg. and pharm. Review 44 (1910), 526.
[5]) Arch. der Pharm. 212 (1878), 488.

kristallinischen Absatz im Öle von *Monarda didyma* L. (wahrscheinlich Thymol), welches, wie es scheint, damals aus Amerika eingeführt wurde."

Eine neuere von I. W. Brandel[1]) ausgeführte Untersuchung zeigte jedoch, daß das Öl weder Thymol noch Carvacrol enthält, und es ist deshalb anzunehmen, daß die früheren Forscher das Öl einer andern *Monarda*-Art in Händen gehabt haben.

Das trockne Kraut gab bei der Destillation 0,03 % [1]), halbtrocknes nach Schimmel & Co. 0,04 % [2]), Stengel und Blätter 0,096 % [3]) und halbwelke Blüten 0,26 bis 0,32 % [3])[4]) Öl.

Eigenschaften. Blaßgelbes bis rötlichbraunes Öl von süßlich balsamischem, lavendelartigem, an Linalool und dessen Ester erinnerndem Geruch, der schwach an Ambra anklingt.

Nr.	Destilliert aus	d_{15°	α_D	n_{D20°	S.Z.	E.Z.	Löslich in
1.	trocknem Kraut[1])	0,902	−10°	—	—	—	
2.	halbtrocknem Kraut[2])	b. 20° 0,8786	−24°36′	1,46763	—	—	1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, bei mehr Trübung infolge Paraffinabscheidung.
3.	fast trock. Stengeln und Blättern[3])	0,8855	−32°38′	1,46892	5,5	20,4	2 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols, bei mehr Trübung.
4.	halbwelken Blüten[3])	0,8665	− 7°30′	1,46892	2,4	4,4	20 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.
5.	— [4])	0,8740	−15°45′	1,46743	4,6	5,6	3 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols, bei 6 Vol. Paraffinabscheidung.

789. Öl von Monarda fistulosa.

Herkunft und Ausbeute. *Monarda fistulosa* L., in Nordamerika unter der Bezeichnung Wild Bergamot bekannt, liefert bei der Destillation ein ähnliches Öl wie *Monarda punctata*[5]).

Die Ausbeute aus frischem, blühendem Kraut beträgt 0,3 bis 1 %[6]), meist 0,5 bis 0,75 %[7]), während aus trockenen Blumenblättern 2,71 % erhalten werden[8]).

Eigenschaften. Das spez. Gewicht einer Anzahl Öle, die aus den ganzen blühenden Pflanzen in verschiedenen Vegetations-

---

[1]) Pharm. Review **21** (1903), 109.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 101.

[3]) *Ibidem* Oktober **1908**, 89.

[4]) *Ibidem* Oktober **1909**, 78.

[5]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review **14** (1896), 198.

[6]) F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 221.

[7]) N. Wakeman, *loc. cit.*

[8]) J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review **21** (1903), 109.

stadien, während der Monate Juni bis September, erhalten worden waren, lag zwischen 0,916 und 0,941. Drehung schwach links. Der Gehalt an Phenol (Carvacrol) schwankte zwischen 52 und 72 %. Ein durch Destillation der von Stengeln befreiten Blätter erhaltenes, strohgelbes Öl hatte $d_{20°}$ 0,9241 und α_D — 0° 9′; das aus den Blumenblättern destillierte Öl war rotbraun; d 0,9586; es war ebenfalls carvacrolhaltig[1]).

Zusammensetzung. Das Öl enthält neben wenig Limonen (Nitrolbenzylamin, Smp. 93°)[2]) Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156°) und Carvacrol (67 %, bestimmt mit verd. Lauge). Dieser Körper wurde nachgewiesen durch Darstellung von Dicarvacrol (Smp. 147 bis 148°), von Carvacrolsulfosäure (Smp. 58 bis 59°), Nitrosocarvacrol (Smp. 153 bis 154°) und Dinitrocarvacrol (Smp. 117 bis 119°). Ein weiteres Phenol ist das in kleiner Menge von E. Kremers und I. W. Brandel aufgefundene Thymohydrochinon (Smp. 140°). Außerdem ist Thymochinon[1]) vorhanden. Es ist dies insofern besonders bemerkenswert, als ein Chinon bisher in einem ätherischen Öl noch nicht aufgefunden worden war.

Das gleichzeitige Vorkommen dieser beiden Verbindungen läßt vermuten, daß das Öl von *Monarda fistulosa* seine Farbe diesen beiden Bestandteilen verdankt, die sich darin wahrscheinlich zum stark gefärbten Chinhydron vereinigt haben.

Bei der Wasserdampfdestillation des mit Säure aus der Alkalilauge abgeschiedenen Phenols setzte sich im Kühler eine rote, kristallinische Substanz ab, die nach ihrer Sublimation bei 256 bis 266° schmolz und sich gegen Alkalien ähnlich wie Alizarin verhielt[3]).

Später hat S. K. Suzuki[4]) feststellen können, daß in der roten Substanz kein Alizarin vorlag, und erst N. Wakeman[5]) gelang es, zu zeigen, daß der Körper aus Dioxythymochinon (grüner Niederschlag mit Bleiacetat) besteht.

---

[1]) J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review **21** (1903), 109.

[2]) W. E. Hendricks und E. Kremers, Pharmaceutical Archives **2** (1899), 76.

[3]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review **14** (1896), 198.

[4]) Midland Drugg. and Pharm. Review **44** (1910), 342.

[5]) *Loc. cit.* S. 23.

Der im Öl enthaltene Alkohol hat vermutlich die Formel $C_{10}H_{17}OH$[1]. E. Kremers hat in Gemeinschaft mit N. Wakeman[2] Versuche über die quantitative Bestimmung der in den Blättern von *Monarda fistulosa* vorkommenden Oxydase[3], die das in dieser Pflanze enthaltene Hydrothymochinon oxydiert, ausgeführt und im Anschluß daran Untersuchungen über diese beiden Verbindungen angestellt. Besonders erwähnt sei nur, daß Thymochinon, in Alkohol oder Limonen gelöst, zu Thymochinhydron oder Hydrothymochinon reduziert wurde.

790. Pennyroyal- oder amerikanisches Poleiöl.

Oleum Hedeomae. — Essence d'Hedeoma. — Oil of Pennyroyal.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl von *Hedeoma pulegioides* (L.) Pers., in Nordamerika „Pennyroyal Oil" genannt, ist dem europäischen Poleiöl von *Mentha Pulegium* L. so ähnlich, daß es häufig an seiner Stelle verwendet wird. Da die Pennyroyal-Pflanze[4] in Nordamerika von den atlantischen Staaten bis zum Felsengebirge verbreitet ist, und die Gewinnung mit einfachen Apparaten ausgeführt werden kann, so wird die Destillation in verschiedenen Gegenden betrieben. Die Hauptmenge des Öls soll in North Carolina[5] und besonders in den südlichen und östlichen Teilen von Ohio[6] und neuerdings auch in Tennessee[7] hergestellt werden. Die primitiven Blasen, dieselben, die auch bei der Sassafras- und Wintergründestillation Verwendung finden, bestehen aus einem auf einer Pfanne ruhenden Faß, das mit einem geraden, in einer Wasserrinne liegenden Kühlrohr verbunden ist. Das Ganze ruht auf einer in die Erde gegrabenen, mit einem Schornstein verbundenen Feuerstelle. Die beste Aus-

[1] I. W. Brandel u. E. Kremers, Pharm. Review **19** (1901), 200.

[2] *Ibidem* **26** (1908), 314, 329, 364.

[3] Über die Oxydase vgl. auch F. Rabak, *ibidem* **22** (1904), 190 und D. B. Swingle, *ibidem* 193.

[4] Das Wort „Penny" in der Bezeichnung Pennyroyal ist vielleicht eine Entstellung des Wortes „pulliol", denn in alten englischen Quellen wird die Poleiminze „Pulliol Royal" genannt. Pharmaceutical Journ. **87** (1911), 652, 700.

[5] T. C. Harris, Pharmaceutical Journ. III. **17** (1887), 672.

[6] Kremers, Proceed. Americ. pharm. Ass. **35** (1887), 546. — J. F. Patton, Proceed. Pennsylv. pharm. Ass. **1890** und Proceed. Americ. pharm. Ass. **39** (1891), 548. — Jahresber. d. Pharm. **1890**, 378.

[7] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 74.

beute, und zwar 0,6 bis 1 %[1]), wird aus der frischen, blühenden Pflanze erzielt. Aus je einer Tonne frischen Krautes werden 10 bis 12 lbs. Öl gewonnen. Trockne Blätter gaben[2]) 3 %, getrocknete Stengel und Blätter nur 1,3 % Öl.

Eigenschaften. Amerikanisches Poleiöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von charakteristischem, minzartigem, süßlichem Geruch und aromatischem Geschmack. $d_{15°}$ 0,925 bis 0,940; $\alpha_D + 18$ bis $+ 35°$. Es ist löslich in zwei und mehr Teilen 70 %igen Alkohols. Durch diese Eigenschaft lassen sich Verfälschungen mit Petroleum, Terpentinöl und Harzöl, wie sie von E. Kremers[3]) beobachtet worden sind, sowie von andern schwerlöslichen ätherischen Ölen leicht erkennen.

Zusammensetzung. Als charakteristischster Bestandteil des amerikanischen Poleiöls ist das Pulegon anzusehen. Seine Anwesenheit wurde von C. J. Habhegger[4]) durch Darstellung des wasserhaltigen Pulegonoxims, $C_{10}H_{16}NOH, H_2O$ vom Smp. 147°, sowie des bei 141° schmelzenden Benzoylesters dieses Oxims nachgewiesen. Über die Höhe des Pulegongehalts liegt, außer der auf S. 500 erwähnten, nur eine Beobachtung vor. H. E. Burgess[5]) hat bei einem Öl mit Hilfe von neutralem Natriumsulfit 16 % Pulegon ermittelt.

Nach Kremers[6]) enthält das Öl außerdem noch zwei Ketone, die beide nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt sind. Das eine, Hedeomol genannt, siedet von 168 bis 171° und ist durch ein bei 41 bis 43° schmelzendes Oxim gekennzeichnet; das zweite, bei 206 bis 209° siedend, liefert ein Oxim vom Smp. 52° und ist wahrscheinlich mit Menthon identisch. Kremers fand in dem Öl außerdem geringe Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Isoheptylsäure.

Eine neuere Untersuchung ist von M. Barrowcliff[7]) ausgeführt worden. Von freien Säuren wurden Ameisensäure,

[1]) F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 221.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 33.
[3]) Proceed. Americ. pharm. Ass. 50 (1902), 979.
[4]) Americ. Journ. Pharm. 65 (1893), 417.
[5]) Analyst 29 (1904), 78.
[6]) Proceed. Americ. pharm. Ass. 35 (1887), 546; Americ. Journ. Pharm. 59 (1887), 535. — Pharm. Rundsch. (New York) 9 (1891), 130.
[7]) Journ. chem. Soc. 91 (1907), 875.

Buttersäure, Octylsäure und Decylsäure nachgewiesen. Durch Ausschütteln mit 5 %iger Kalilauge erhielt er geringe Mengen eines nicht näher bestimmten Phenols sowie Spuren von Salicylsäure, die in dem Öl wahrscheinlich in Form des Methylesters enthalten war. Aus den über 120° (60 mm) siedenden Anteilen des Öls wurde durch Bisulfitlösung Pulegon (24,1 % des Öls) isoliert, das durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons (171°) gekennzeichnet wurde. Der mit Bisulfit behandelte Anteil wurde verseift, das erhaltene Öl bei 60 mm destilliert und dann zusammen mit den unter 120° (60 mm) siedenden Anteilen des mit Sodalösung und Kalilauge geschüttelten Öls bei gewöhnlichem Druck destilliert. In der so erhaltenen Fraktion von 155 bis 165° wurden geringe Mengen l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122°), in der bei 165 bis 170° übergehenden Fraktion 1-Methyl-3-cyclohexanon (8 %) nachgewiesen, das nach Regenerierung aus dem Semicarbazon (Smp. 182 bis 183°) bei 167 bis 168° destillierte; dies scheint das erste Mal zu sein, daß das Vorkommen dieses Ketons in der Natur beobachtet worden ist. Dieselbe Fraktion und die nächste von 170 bis 180° enthielten kleine Mengen l-Limonen und Dipenten (Tetrabromide).

Nachdem aus dem bei 212 bis 217° übergehenden Anteil noch geringe Mengen Pulegon herausgearbeitet waren, wurde er zur Darstellung von Semicarbazonen benutzt, wobei zwei Körper erhalten werden konnten, die sich durch ihre Schmelzpunkte 184 bis 186° und 125 bis 126° als die des l-Menthons und d-Menthons (Summa 50 %) des Öls erwiesen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte l-Menthon siedete bei 207 bis 208° (Smp. des Oxims 58 bis 59°); das andre, entgegengesetzt drehende, regenerierte Keton siedete bei 209 bis 210° (sein Oxim war ölförmig). Dieses Menthon erwies sich mit dem von E. Beckmann im invertierten Menthon gefundenen rechtsdrehenden Bestandteil identisch und ist nach O. Aschans Nomenklatur als d-Isomenthon zu bezeichnen. Die von 300 bis 310° übergehende Fraktion enthielt einen Sesquiterpenalkohol (2 %), aus dem ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften gewonnen wurde: $d_{20°}$ 0,8981, $\alpha_D + 1° 4'$, $n_{D20°}$ 1,5001, Sdp. 270 bis 280°; Mol.-Refr. 66,8. Von gebundenen Säuren fand Barrowcliff außer der bereits erwähnten Salicylsäure noch Ameisensäure, Essigsäure,

Octylsäure, Decylsäure und eine nicht flüchtige zweibasische Säure der vermutlichen Formel $C_8H_{14}O_4$ (Smp. 83 bis 85°).

791. Melissenöl.

Oleum Melissae. — Essence de Melisse. — Oil of Balm.

Herkunft. Die zur Familie der *Labiatae* gehörende Melisse, *Melissa officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerländern von Spanien bis zum Kaukasus einheimisch und wird als Gartensowie als Arzneipflanze in Europa und Nordamerika kultiviert.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Melissenöl des Handels ist kein reines Destillat der Melisse, sondern entweder ein über Melissenkraut destilliertes Citronenöl *(Oleum Melissae citratum)* oder Citronellöl oder aber nur ein fraktioniertes Citronellöl. Die Ölausbeute aus dem Kraute von *Melissa officinalis* L. ist nämlich so minimal, daß der Preis für echtes Öl unerschwinglich hoch werden würde.

Ein aus getrocknetem Kraut von Schimmel & Co. destilliertes Öl war bei gewöhnlicher Temperatur fest und enthielt, wie durch die Doebnersche Reaktion festgestellt wurde, Citral[1]). Später wurde von derselben Firma das frische Kraut zweier verschiedener Varietäten der Melisse[2]) der Destillation unterworfen.

1. Frisches Kraut, im Beginn der Blüte stehend; Ölausbeute 0,014 %; $d_{15°}$ 0,924; $\alpha_D + 0°30'$. Das Öl besaß einen sehr angenehmen Melissengeruch.

2. Frisches, in voller Blüte stehendes Kraut; Ausbeute 0,104 %; $d_{15°}$ 0,894; optisch inaktiv. Der Geruch, der weniger angenehm als beim ersten Öl war, ließ deutlich Citral und Citronellal erkennen.

Der Versuch, diese beiden Aldehyde nach dem Doebnerschen Verfahren nachzuweisen, führte zu keinem entscheidenden Resultat, da die bei beiden Ölen erhaltenen Säuren bei etwa 208° zu schmelzen begannen und sich erst bei 225° vollständig verflüssigt hatten. Wahrscheinlich lag ein Gemenge der bei 197 bis 200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 37.

[2]) *Ibidem* Oktober **1895**, 58.

792. Öl von Satureia montana.

Herkunft. Das Öl der in den französischen Alpen „Poivre d'âne" genannten Pflanze *Satureia montana* L. hat fast dieselbe Zusammensetzung wie Bohnenkrautöl und ist auch im Geruch nicht davon zu unterscheiden.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus frischem, kultiviertem Kraut gewannen Schimmel & Co.[1]) bei der Destillation 0,18 % Öl. $d_{15°}$ 0,939; α_D — 2° 35′; es löste sich in 4,5 Teilen 70 %igen und 1½ Teilen 80 %igen Alkohols klar auf und enthielt 65 % Phenol.

Ein von A. Haller[2]) untersuchtes Öl war aus dem in den Seealpen bei Grasse gewachsenen, wilden Kraut destilliert und hatte $d_{17°}$ 0,9394[3]) und α_D — 3° 25′. Er fand in dem Öl 35 bis 40 % Carvacrol und geringe Mengen eines oberhalb 235° siedenden Phenols. Die Kohlenwasserstoffe des Öls gingen von 172 bis 175° und von 180 bis 185° über und scheinen Terpene zu sein.

Zwei von Schimmel & Co.[4]) in Südfrankreich aus dem blühenden Kraut gewonnene Destillate waren von citronen- resp. bräunlichgelber Farbe und rochen thymianartig. Im übrigen verhielten sie sich folgendermaßen:

	Ausbeute	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	
In Barrême destilliert .	0,23 %	0,908	— 1° 42′	1,49488	Lösl. in 8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.
In Sault destilliert . .	0,15 %	0,9194	— 4° 48′	—	Lösl. in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Beide Öle enthielten Carvacrol, und zwar betrug dessen Menge bei dem Barrêmer Öl etwa 27 %, bei dem Saulter etwa 32 %.

Ein von einer Varietät von *Satureia montana* L. stammendes Öl, das in seinen Eigenschaften dem Öl von *Satureia cuneifolia* ähnelt, hat S. S. Pickles[5]) beschrieben. Das aus Triest stammende trockne Kraut lieferte 1,64 % goldgelbes, carvacrolähnlich

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 65.

[2]) Compt. rend. **94** (1882), 132.

[3]) Die Angabe des spezifischen Gewichts bei Haller mit 0,7394 beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 112.

[5]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 285. Vgl. auch Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388.

riechendes Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,9548, α_D — 1° 3′, lösl. in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthielt 68,75 % Phenole, die hauptsächlich aus Carvacrol bestanden.

793. Bohnenkrautöl.

Herkunft. *Satureia hortensis* L., das Bohnen- oder Pfefferkraut, verdankt seinen Geruch und scharfen Geschmack einem ätherischen Öl, das durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Die Ausbeute aus dem frischen, blühenden Kraut beträgt etwa 0,1 %.

Eigenschaften. Das Öl besitzt den kräftig aromatischen Geruch der Pflanze und einen beißend scharfen Geschmack. Das spez. Gewicht des aus der frischen Pflanze destillierten Öls liegt zwischen 0,900 und 0,930; Drehungswinkel α_D (bei 2 Ölen ermittelt) + 0° 4′ und — 0° 56′. Der Gehalt an Phenol beträgt 36 bis 42 %. Das Öl löst sich in 2, manchmal erst in 10 Teilen 80 %igen Alkohols klar auf[1]). Ein von E. Jahns[2]) untersuchtes Öl war aus trocknem Kraut gewonnen; es hatte das spez. Gewicht 0,898, das Drehungsvermögen α_D — 0,62° und einen Phenolgehalt von 30 %.

Zusammensetzung. Nach Jahns besteht das Phenol des Bohnenkrautöls aus Carvacrol mit Spuren eines zweiten, eisenbläuenden, nicht genauer bestimmten Phenols.

Von den Kohlenwasserstoffen siedet ein Teil (etwa ⅓) von 173 bis 175° und besteht aus Cymol (cymolsulfosaures Baryum). Das übrige (etwa ⅔) geht von 178 bis 180° über (d 0,855; α_D — 0,2°) und ist, wie aus der Analyse hervorging, ein Terpen.

794. Öl von Satureia cuneifolia.

Mehrere von Dr. Giaconi in Triest in Dalmatien destillierte Öle der zu den Labiaten gehörigen *Satureia cuneifolia* Tenore sind von Schimmel & Co.[3]) untersucht worden. Die Öle waren bräunlichgelb und erinnerten im Geruch an Thymian; im übrigen verhielten sie sich wie folgt:

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 65.

[2]) Berl. Berichte 15 (1882), 816.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 108.

Nr.	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	Phenole	Löslich in
1.	0,9182	−4° 45′	1,49816	28 %	1,2 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols.
2.	0,9190	−5° 15′	1,49824	34 %	1,1 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols.
3.	0,9444	−2° 15′	1,50528	59 %	2,5 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols.
4.	0,9440	−1° 50′	1,50556	59 %	2,7 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols.

Die Öle 1 und 2 lösten sich nicht in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, bei 3 und 4 war von 80 %igem Alkohol etwa 1 Vol. zur Lösung erforderlich. Die Phenole bestanden aus Carvacrol, die Nichtphenole rochen ausgesprochen nach Cymol, für dessen Nachweis aber die zur Verfügung stehende Ölmenge nicht genügte.

795. Öl von Satureia Thymbra.

Die bei den alten Griechen dem Priapos geweihte *Satureia Thymbra* L. dient in Spanien allgemein als Gewürz und steht im Rufe eines kräftigen Stimulans und Desinfiziens. Sie verdankt diese Eigenschaften dem Gehalt an ätherischem Öl. Ein solches haben Schimmel & Co.[1]) aus Spanien erhalten und untersucht. Es hatte das spez. Gewicht 0,905. Nach Entfernung des Thymols (etwa 19 %) wurde das Öl fraktioniert. Der um 160° siedende Teil bestand aus α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 121°); bei 175° ging Cymol über, und in der darauf folgenden Fraktion geringe Mengen von Dipenten; beim Verseifen der über 200° siedenden Anteile wurden Borneol und Essigsäure erhalten, die im ursprünglichen Öle als Bornylacetat enthalten sind. Das Öl hat also in seiner Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit mit Thymianöl.

796. Bergmelissenöl.

Herkunft. Aus dem frischen, blühenden Kraut der in Mitteleuropa verbreiteten Bergmelisse, *Satureia Calamintha* (L.) Scheele subspec. *silvatica* Briq. var. *silvatia* Briq. (*Melissa Calamintha* L.), destillierten Schimmel & Co.[2]) zu zwei verschiedenen Malen ein angenehm aromatisch riechendes Öl.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,8759 bis 0,8771; α_D −16° 57′ bis −28° 12′; $n_{D20°}$ 1,49110 bis 1,49507; S. Z. 0; E. Z. 4,5 bis 8,3; E. Z. nach

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 55.
[2]) *Ibidem* April 1901, 61; Oktober 1905, 11.

Actlg. (1 Bestimmung) 38,95; in 10 Vol. 90 %igen Alkohols ist das Öl nicht klar löslich.

797. Öl von Calamintha Nepeta.

Herkunft. Die in den Gebirgen Südeuropas wildwachsende Labiate *Satureia Calamintha* (L.) Scheele, subspec. *Nepeta* Briq., var. *Nepeta* Briq. (*Melissa Nepeta* L.; *Calamintha parviflora* Lam.; *C. trichotoma* Moench.; *C. Nepeta* Savi; *C. obliqua* Host usw.), die poleiartige Bergminze, heißt in Südfrankreich „Marjolaine"[1]). Sie war früher in der Heilkunde als *Herba Calaminthae vel Calaminthae montanae* gebräuchlich.

Eigenschaften. Ein von Schimmel & Co.[2]) untersuchtes Öl französischer Herkunft war von heller, grünlichgelber Farbe und minzigem Geruch; $d_{15°}$ 0,9271; $\alpha_D + 6° 49'$; E. Z. 13,0; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Zwei in Dalmatien destillierte Öle[3]) rochen minzig und hatten im übrigen folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9305 und 0,9395, $\alpha_D + 2° 50'$ und $+ 6° 28'$, $n_{D20°}$ 1,48441 und 1,48920, S. Z. 0,9, E. Z. 5,4 und 14,6. Zur Lösung waren 2 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols erforderlich. Eine bei einem Öl vorgenommene Pulegonbestimmung mit neutralem Natriumsulfit ergab einen Gehalt von etwa 45 %.

Ein auf Sizilien in einer Ausbeute von 0,1426 % erhaltenes bräunliches Öl erinnerte, wie die vorhergehenden, im Geruch an Poleiöl[4]). Es zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9249, $\alpha_D + 17° 48'$, S. Z. 1,4, V. Z. 12,6, E. Z. nach Actlg. 48,5, lösl. in 3 Vol. 70 %igen, 2 Vol. 75 %igen und 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols. Auf Zusatz von mehr 70- oder 75 %igem Alkohol wird die Lösung opal bis trübe. Bei der Pulegonbestimmung mit neutralem Natriumsulfit ergab sich ein Pulegongehalt von 20 %. Neben Pulegon enthält das Öl wahrscheinlich auch Menthon. Hierauf weist die Tatsache hin, daß die E. Z. des reduzierten und dann acetylierten

[1]) Über die französische Bezeichnung „Marjolaine", die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha Nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record 3 (1912), 322.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 14.

[3]) *Ibidem* Oktober 1911, 21.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 73.

Öls 190,4, also bedeutend höher als die des ursprünglichen Öls war. Infolge der Bildung des l-Menthols aus dem Pulegon und dem Menthon zeigte das reduzierte Öl Linksdrehung ($\alpha_D - 18°$).

Ein anderes Öl wurde von Wright, Layman & Umney[1]) untersucht. d 0,922; $\alpha_D + 14°$; Estergehalt 4,2 %; Gesamtalkohol (als Menthol berechnet) 18,2 %; Ketongehalt 10,8 %, wahrscheinlich Pulegon.

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile enthalten eine kleine Menge l-α-Pinen (Chlorhydrat, Nitrosochlorid)[2]). Die charakteristischsten Bestandteile sind Pulegon (Semicarbazon, Smp. 172°)[2])[3]) und l-Menthon (Semicarbazon, Smp. 184°; Oxim, Smp. 59°). Das von Genvresse und Chablay als Calaminthon angesprochene Keton ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Pulegon und Menthon.

798. Öl von Satureia macrostema.

Das Öl des in Mexico einheimischen Halbstrauchs *Satureia macrostema* (Benth.) Briq. (*Calamintha macrostema* Benth.) ist von Schimmel & Co.[4]) beschrieben worden. Es war blaßgelb und roch minzartig. $d_{15°}$ 0,9182; $\alpha_D + 6° 51'$; $n_{D20°}$ 1,46852; S. Z. 15,6; E. Z. 10,3; E. Z. nach Actlg. 37,9. Das Öl löst sich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol, außerdem auch in 3 Vol. 70- resp. in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, in den beiden letzteren Fällen tritt aber bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz ein. Der Geruch läßt auf das Vorhandensein von Pulegon schließen.

799. Öl von Micromeria Chamissonis.

Die Labiate *Micromeria Chamissonis* Greene (*M. Douglasii* Benth.), eine an der Westküste der Vereinigten Staaten vorkommende, unter dem Namen *„Yerba Buena"* bekannte, perennierende Pflanze, ist von F. B. Power und A. H. Salway[5]) untersucht worden.

[1]) Perfum. Record **3** (1912), 324.

[2]) P. Genvresse u. E. Chablay, Compt. rend. **136** (1903), 387.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 14.

[4]) *Ibidem* April **1909**, 99.

[5]) Journ. Americ. chem. Soc. **30** (1908), 251.

Das lufttrockne Kraut gab bei der Destillation mit Wasserdampf 0,16 % ätherisches Öl. Eine gegen Ende der Destillation übergehende, halbfeste Substanz erwies sich nach dem Trocknen auf Ton als Palmitinsäure (Smp. 61,5°). Das schwach gelblichbraune, angenehm aromatisch, etwas pfefferminzähnlich riechende Öl ($d_{20°}$ 0,9244; α_D — 22° 48′) war in 10 Vol. 70 %igen Alkohols nicht vollständig löslich und gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Auch aus dem durch Ausziehen der Pflanze mit heißem Alkohol erhaltenen Extrakt wurde durch Destillation mit Wasserdampf in etwa 0,5 % Ausbeute ein ätherisches Öl von gleichem Aussehen und Geruch wie das obige erhalten. Seine Konstanten waren: $d_{20°}$ 0,9450, α_D — 26° 44′. Im Gegensatz zu dem direkt aus der Pflanze gewonnenen Öl war es leicht löslich in 70 %igem Alkohol. In der Hauptmenge siedete es unter 25 mm Druck zwischen 120 und 140°. Das wäßrige Destillat enthielt Ameisen-, Essig- und Buttersäure.

800. Öl von Micromeria japonica.

Das lufttrockne Kraut von *Micromeria japonica* Miq. enthält nach Y. Murayama[1]) 0,7 % gelbes, charakteristisch nach Pfefferminze riechendes Öl. Bei der fraktionierten Destillation wurde aus dem Öl l-Menthon erhalten, das durch den Siedepunkt, die Elementaranalyse und Darstellung des Oxims gekennzeichnet wurde. Vielleicht ist auch Menthol ein Bestandteil des Öls.

801. Öl von Thymbra spicata.

Ein dem *Thymus* ähnlicher Halbstrauch ist die Labiate *Thymbra spicata* L., die in Griechenland und Kleinasien heimisch ist. Aus Smyrna stammendes Kraut wurde von Schimmel & Co.[2]) destilliert und gab 1,5 % gelbliches, nach Thymian und Origanum riechendes Öl mit einem Gehalt von etwa 66 % Carvacrol. Es hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9460, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,50675, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1911**, 783. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **50** (1912), 48.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 137.

802. Diptam-Dostenöl.

Ein dem Öl von *Calamintha Nepeta* und dem Poleiöl in seinen Eigenschaften ähnliches Öl, das als „Essence de Dictame blanc ou Calament" bezeichnet und in Oran (Algerien) destilliert war, ist von Schimmel & Co.[1]) beschrieben worden. Als Stammpflanze ist wahrscheinlich *Amaracus Dictamnus* (L.) Benth. (*Origanum Dictamnus* L.) anzusehen.

Das Öl hatte eine gelbliche Farbe und starken Pulegongeruch. $d_{15°}$ 0,9331; $\alpha_D + 3°$; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols mit schwacher Opalescenz, die bei weiterem Alkoholzusatz zunahm; löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bei Zusatz von 14 Vol. trat Trübung ein. Das Öl enthielt etwa 85 % Pulegon vom Drehungsvermögen $+ 20° 10'$; das Pulegon war mit Hilfe von Natriumsulfitlösung isoliert worden.

Bei einem zweiten Muster wurden ähnliche Eigenschaften beobachtet. $d_{15°}$ 0,9349; $\alpha_D + 6° 0'$; S. Z. 2,3; E. Z. 20,9; E. Z. nach Actlg. 80,0; trübe löslich in 2,3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, mit 1 Vol. 80 %igen Alkohols gab es zunächst eine klare Lösung, die bei weiterem Zusatz opalisierte. Mit neutralem Natriumsulfit ließen sich dem Öl 66 % Pulegon entziehen. Das vom Pulegon befreite Öl hatte $d_{15°}$ 0,9201, $\alpha_D - 19° 16'$ und roch nach Menthol und Borneol.

803. Ysopöl.

Oleum Hyssopi. — Essence d'Hysope. — Oil of Hyssop.

Herkunft. Der in den Mittelmeerländern und dem mittleren Asien einheimische *Hyssopus officinalis* L. wächst wild in den Bergen der Dauphiné und den Ebenen der Provence[2]) und wird auch in Deutschland (Miltitz) und Südfrankreich zur Ölgewinnung angebaut. Frisches bis welkes Kraut gibt bei der Destillation 0,07 bis 0,29, trocknes 0,3 bis 0,9 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Angenehm aromatisch, etwas süßlich riechende Flüssigkeit. $d_{15°}$ 0,927 bis 0,945; $\alpha_D - 12$ bis $-25°$; $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,486; S. Z. bis 2; E. Z. 3 bis 15; E. Z. nach Actlg. 37 bis 47. Löslich in 0,5 bis 8 Vol. 80 %igen Alkohols; in manchen Fällen tritt entweder sogleich oder bei weiterem Zusatz des Lösungs-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 84.

[2]) H. Blin, Parfum. moderne 3 (1910), 134.

mittels mehr oder weniger starke Trübung (Paraffin?) ein. Französische Öle lösen sich oft schon in 4 bis 6 Vol. 70 %igen Alkohols.

Ganz andre Konstanten beobachteten P. Jeancard und C. Satie[1]) an zwei Ölen, die in Cannes aus frischem, blühendem Kraut, vermutlich von einer Varietät[2]), gewonnen waren.

Destillat 1903: $d_{15°}$ 0,9252, $\alpha_D + 1°$, S. Z. 0,8, E. Z. 9,2, E. Z. nach Actlg. 70,0.

Destillat 1908: $d_{15°}$ 0,9262, $\alpha_D - 2°6'$, S. Z. 0,8, E. Z. 11,9, E. Z. nach Actlg. 51,1.

Sonst bewegen sich aber die reinen französischen Handelsöle innerhalb der oben mitgeteilten Konstanten. Häufig trifft man französische Öle, die verfälscht sind, an. So betrug das spez. Gewicht eines solchen 0,95 und der Drehungswinkel + (!) 45°. Dieses sowie andre rochen ausgesprochen nach Fenchon, weshalb vermutet wurde, daß sie aus hauptsächlich Fenchelöl-Vorlauf enthaltenden Mischungen bestanden. Spezifisch leichte und niedrig drehende Öle sind der Verfälschung mit Spiköl, die wiederholt beobachtet worden ist, verdächtig.

Zusammensetzung. Im Jahre 1842 hat Stenhouse[3]) Analysen der bei 160, 167 und 180° siedenden Anteile ausgeführt, aber sonst nichts Bemerkenswertes über das Öl mitgeteilt. 1902 bezeichnen Genvresse und Verrier[4]) als Bestandteile des Öls Cineol und einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp. 210 bis 213° bei 740 mm Druck, über dessen Natur aber keine näheren Angaben gemacht sind. Eine genauere Untersuchung des Öls an Material einwandfreier Herkunft war notwendig, da bisher über die Herkunft der untersuchten Öle nichts bekannt war, und ein Maßstab zur Beurteilung von Verfälschungen des Öls fehlte. Sie ist von E. Gildemeister und H. Köhler[5]) an einem selbstdestillierten Öl ausgeführt worden.

---

[1]) Americ. Perfumer 4 (1909), 84.

[2]) Über die zahlreichen Varietäten von *Hyssopus officinalis* siehe J. Briquet, in Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien. Leipzig, IV. Teil, Abt. 3a, S. 306.

[3]) Liebigs Annalen 44 (1842), 310. — Journ. f. prakt. Chem. 27 (1842), 255.

[4]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 829.

[5]) Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 414. — Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 119; Oktober **1909**, 125.

In den niedrigst siedenden Anteilen (etwa 14 %) ist β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°) aufgefunden worden, ein Terpen, das damit zum ersten Male in größeren Mengen in einem ätherischen Öl nachgewiesen und in verhältnismäßig reinem Zustand isoliert wurde.

CH_3
|
CH
OC CH
CH_3—C—CH_3
H_2C CH_2
C
H

Fast die Hälfte des gesamten Öls besteht aus einem bis dahin als Bestandteil ätherischer Öle noch unbekannten Keton, dem l-Pinocamphon, $C_{10}H_{16}O$, dessen Konstitution durch die nebenstehende Formel ausgedrückt wird.

Diese Verbindung war vorher nur auf synthetischem Wege in inaktiver Form von O. Wallach[1]) durch Reduktion von Nitrosopinen erhalten worden.

Die Eigenschaften des aus Ysopöl gewonnenen l-Pinocamphons sind: Sdp. 212 bis 213° (752 mm), $d_{15°}$ 0,9662, α_D — 13° 42′, $n_{D20°}$ 1,47421, Mol.-Refr. 44,40.

Das Semicarbazon schmilzt bei 228 bis 229° und ist in Alkohol schwer löslich. Daneben konnte noch in geringer Menge ein niedriger, bei ca. 182 bis 183° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Semicarbazon isoliert werden. Es scheint aber, als ob diesen beiden Verbindungen das gleiche Keton zu Grunde liegt, wenigstens trat bei beiden durch Zerlegung mit Schwefelsäure der gleiche Geruch auf. Das Oxim siedet bei 105 bis 110° (4 mm) und stellt ein farbloses Öl dar, aus dem sich nach längerer Zeit gut ausgebildete Kristalle abscheiden, während ein Teil flüssig bleibt. Die durch Abpressen auf Ton gereinigten Kristalle schmelzen bei etwa 37 bis 38°.

Besonders charakteristisch ist das durch Einwirkung von Brom in vorzüglicher Ausbeute entstehende, schön kristallisierende Dibromid, $C_{10}H_{14}OBr_2$, das bei 93 bis 94° unzersetzt schmilzt und für den Nachweis des Ketons geeignet sein dürfte. Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird aus dem Dibromid das Keton glatt regeneriert.

Der durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Keton gewonnene Alkohol riecht campherartig, siedet

[1]) Liebigs Annalen **300** (1898), 287; **346** (1906), 235; **360** (1908), 92.

bei 217 bis 218° und kristallisiert in bei 67 bis 68° schmelzenden, langen Nadeln.

Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entsteht in guter Ausbeute eine Ketonsäure, die l-Pinonsäure. Sie kristallisiert aus Petroläther in Kristallen vom Smp. 69,5 bis 70,5°. Das Semicarbazon kristallisiert in gut ausgebildeten Oktaedern von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei 204° schmelzen, das Oxim kristallisiert in Nadeln vom Smp. 129 bis 129,5°. Mittels Schwefelsäure läßt sich die Ketonsäure quantitativ umlagern zu der linksdrehenden Modifikation des Methoäthylheptanonolids. Die Verbindung kristallisiert in vierseitigen Tafeln vom Smp. 46 bis 47°. Neben der Ketonsäure wurde bei der Oxydation des Ketons eine Säure erhalten, die glänzende Kriställchen vom Smp. 189 bis 190° bildete und jedenfalls die aktive Form der von Wallach aus i-Pinocamphon erhaltenen, bei 186° schmelzenden, isomeren Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ darstellt.

Mit Hilfe des sauren Phthalesters konnte im Ysopöl ferner in sehr geringer Menge ein bei 221 bis 222° siedender Alkohol von angenehmem Geruch nachgewiesen werden. Die höher siedenden Anteile des Öls scheinen aus Verbindungen der Sesquiterpenreihe zu bestehen.

Cineol war in diesem Öl nicht vorhanden. Da Verfälschungen des Ysopöls mit Spiköl nicht selten sind, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß das von Genvresse und Verrier beobachtete Vorkommen von Cineol auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

804. Majoranöl.

Oleum Majoranae. — Essence de Marjolaine[1]. — Oil of Sweet Marjoram.

Herkunft. Das frische, blühende Kraut von *Majorana hortensis* Mch. (*Origanum Majorana* L.) liefert bei der Destillation 0,3 bis 0,4 %, das trockne 0,7 bis 3,5 % ätherisches Öl. Das Majoranöl des Handels kommt größtenteils aus Spanien.

Eigenschaften. Majoranöl ist eine gelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit von angenehmem, gleichzeitig an Cardamomen er-

[1]) Über die französische Bezeichnung „marjolaine", die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha Nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record **3** (1912), 322.

innerndem Majorangeruch. Der Geschmack ist gewürzhaft und mild. $d_{15°}$ 0,894 bis 0,910; α_D + 15 bis + 19°; $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,476; S. Z. bis 0,8; E. Z. 10 bis 30; löslich in 1 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Eine Anzahl cyprischer Öle, die einen verhältnismäßig schwachen Geruch besaßen und meist von heller Farbe waren, sind im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Ihre Eigenschaften sind ähnlich wie die der oben beschriebenen spanischen Öle. $d_{15°}$ 0,897 bis 0,906; α_D + 12 bis + 14°; $n_{D20°}$ 1,4750 bis 1,4755; S. Z. bis 0,6; E. Z. 5 bis 12; löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Über drei ganz ähnliche Öle berichtet das Imperial Institute[1]) in London; zwei davon waren auf Cypern und eins in London aus trocknem Kraut (Ausbeute 3,05 %) destilliert worden. Letzteres zeigte fast dieselben Konstanten ($d_{15°}$ 0,888; α_D + 13° 15′; V. Z. 12,8; löslich in 8 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols) wie das auf Cypern gewonnene Produkt ($d_{15°}$ 0,899 und 0,9126; α_D + 14° 2′ und + 3° 45′; V. Z. 6,4 und 8,25; löslich in 1,3 und 1 Vol. 80 %igen Alkohols). Das in London destillierte Öl enthielt 2 % Phenole, die beiden in Cypern gewonnenen Destillate waren phenolfrei.

Das Kraut war von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd.[2]) und von E. M. Holmes als *O. Maru* L. bestimmt worden.

Ein Destillat aus trocknem Beiruter Majoran (Ausbeute 3,69 %) hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9088, α_D + 16° 26′, $n_{D20°}$ 1,47368, S. Z. 0,6, E. Z. 12,9, E. Z. nach Actlg. 75,3, löslich in 1,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Majoranöl ist mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen.

Das Stearopten des Majoranöls, das von G. J. Mulder[3]) beschrieben und analysiert worden ist, dürfte nichts andres als Terpinhydrat gewesen sein, das sich unter günstigen Verhältnissen aus einem wasserhaltigen Öle bildete.

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 50.

[2]) *Origanum majoranoides* Willd. steht nach Holmes (Perfum. Record 4 [1913], 41) *Origanum Majorana* L. botanisch sehr nahe, ein Unterschied besteht aber u. a. darin, daß ersteres perennierend und letzteres einjährig ist. Nach dem Index Kewensis sind aber beide Bezeichnungen synonym.

[3]) Liebigs Annalen **31** (1839), 69. — Journ. f. prakt. Chem. **17** (1839), 103.

Nach G. Bruylants[1]) soll das Öl 5 % eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, und 85 % eines rechtsdrehenden Gemisches von Borneol und Campher enthalten. Die letztere Angabe hat sich nicht bestätigt.

F. Beilstein und E. Wiegand[2]) isolierten aus dem Majoranöl ein bei 178° siedendes Terpen vom spez. Gewicht 0,846 bei 18,5°, das ein Molekül Salzsäure absorbierte, ohne damit eine feste Verbindung zu geben. Den von 200 bis 220° siedenden Teil des Öls sahen sie auf Grund mehrerer Analysen für ein Sesquiterpenhydrat, $C_{15}H_{24}, H_2O$, an, eine Annahme, die wegen des niedrigen Siedepunkts des Körpers durchaus unwahrscheinlich ist.

Nach einer Untersuchung von W. Biltz[3]) enthält das Majoranöl etwa 40 % Terpene, hauptsächlich Terpinen, dessen Gegenwart durch Darstellung des bei 155 bis 156° schmelzenden Terpinennitrosits nachgewiesen wurde. Als weiterer Bestandteil wurde d-α-Terpineol aufgefunden, jedoch nicht kristallisiert erhalten. Die von 215 bis 218° siedende Fraktion (d 0,930), deren Elementaranalyse auf $C_{10}H_{18}O$ stimmte, wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$, übergeführt, dessen Smp. bei 129 bis 130° lag[4]). Durch weitere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entstand in geringer Ausbeute das von O. Wallach bei der Oxydation des Terpineols erhaltene Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, vom Smp. 61°. Nach diesem Befunde muß die Fraktion des Majoranöls vom Sdp. 215 bis 218° α-Terpineol enthalten haben.

Nach Wallach[5]) besteht die Hauptmenge des Majoran-Terpineols aus einem Isomeren, und zwar aus dem aktiven Terpinenol-4 (Δ^1-Menthenol-4) (vgl. Bd. I, S. 399).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ein Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ (1, 2, 4-Trioxyterpan), das, aus Chloroform

---

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **30** (1879), 138; Jahresb. f. Pharm. **1879**, 160; Chem. Zentralbl. **1879**, 616.

[2]) Berl. Berichte **15** (1882), 2854.

[3]) Über das ätherische Öl von Origanum Majorana. Inaug.-Dissert., Greifswald 1898; Berl. Berichte **32** (1899), 995.

[4]) Der von Wallach aus inaktivem Terpineol erhaltene Körper schmilzt bei 121 bis 122° (Liebigs Annalen **275** [1893], 152).

[5]) Liebigs Annalen **350** (1906), 169; **356** (1907), 206.

umkristallisiert, bei 114 bis 116° schmelzende Nadeln bildet; bei vorsichtigem Erwärmen tritt Wasser aus, und es sublimiert ein Körper, der bei etwa 129° schmilzt. Es gibt bei der Destillation mit wäßriger Salzsäure neben Cymol Carvenon.

Die Alkohole des Majoranöls sind darin größtenteils im freien Zustand enthalten, nur eine kleine Menge als Ester.

805. Dostenöl.

Das nur sehr selten praktisch verwendete Dostenöl ist das Destillat des Krautes von *Origanum vulgare* L. Die Ausbeute beträgt, auf trocknes Kraut bezogen, 0,15 bis 0,4 %. Das Öl besitzt einen kräftig aromatischen Geruch und einen gewürzhaft bitterlichen Geschmack[1]. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,910; α_D — 34,4°[2].

Nach R. Kane[3]) enthält das Öl ein Stearopten, über das nähere Angaben fehlen. Die Hauptmenge des Öls soll bei 161° sieden. E. Jahns[2]) fand in einem aus frischem Kraute dargestellten Öl zwei Phenole, von denen das eine mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab und wahrscheinlich mit Carvacrol identisch war, während sich das andere mit Eisenchlorid violett färbte. Von beiden Phenolen zusammen waren aber nicht mehr als höchstens 0,1 % im Öl vorhanden.

Die französischen Dostenöle des Handels sind meist poleiartig riechende Kompositionen, in denen keine Spur des echten Öls enthalten sein dürfte.

806. Spanisch Hopfenöl.

Oleum Origani Cretici. — Essence d'Houblon d'Espagne. — Oil of Cretian Origanum.

Als Spanisch Hopfenöl oder Kretisch Dostenöl bezeichnet man die stark carvacrolhaltigen Öle verschiedener, in den Mittelmeerländern einheimischer *Origanum*-Arten.

Bei den sehr zahlreichen Spezies dieser Gattung ist es meist schwer, die botanische Abstammung einzelner Öle einwandfrei festzustellen, besonders auch deshalb, weil sich die Fachgelehrten selbst oft über die Merkmale der Arten nicht einig sind. Dies geht aus dem Resultat der von zwei bekannten Botanikern aus-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49.

[2]) Arch. der Pharm. **216** (1880), 277.

[3]) Liebigs Annalen **32** (1839), 284. — Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 157.

geführten Untersuchung einer auf Cypern und im Imperial Institute zu London destillierten *Origanum*-Art hervor[1]). Sie wurde nämlich von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd. und von E. M. Holmes als *O. Maru* L. bestimmt.

Häufig genug mag es aber auch vorkommen, daß die Handelsöle nicht ausschließlich von einer einzigen Art destilliert werden, und es dürften daher die sich oft widersprechenden Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung von anscheinend denselben Ölen auf einen oder beide oben erwähnten Gründe zurückzuführen sein.

Früher (vgl. die erste Auflage dieses Buches S. 813) nahm man an, daß der charakteristische Bestandteil des Spanisch Hopfenöls das Carvacrol sei. Jetzt kennt man auch verschiedene Origanumöle, deren Phenole ganz oder teilweise aus Thymol bestehen, genau so, wie es bei den Thymianölen der Fall ist. Festzustellen bleibt noch, ob eine und dieselbe Pflanze befähigt ist, unter geeigneten Bedingungen bald das eine und bald das andre Phenol hervorzubringen.

1. TRIESTER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Diese Sorte kam früher über Triest in den Handel; ungewiß ist, ob das Öl daselbst destilliert wurde oder von den Inseln des Mittelländischen Meeres, die das Kraut dazu liefern, dorthin gebracht wurde. Das Öl stimmte in allen seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus dem trocknen Kraut von *Origanum hirtum* Lk. in Deutschland gewonnenen und von E. Jahns[2]) untersuchten Öl überein, sodaß man dafür auch dieselbe Stammpflanze in Anspruch nehmen kann. Die Ölausbeute aus trocknem Kraut beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Das Öl hat einen scharfen und starken, thymianähnlichen Geruch und einen beißenden, anhaltenden Geschmack. Frisch destilliert ist es von goldgelber Farbe, die jedoch durch die Berührung mit der Luft in Dunkelbraun bis Grauschwarz übergeht. Die Färbung beginnt an der Oberfläche des Öls und schreitet von dort allmählich nach unten fort. $d_{15°}$ 0,94 bis 0,98. Das Drehungsvermögen ist wegen der dunklen

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 50.

[2]) Arch. der Pharm. **215** (1879), 1.

Farbe meist nicht bestimmbar. In den wenigen Fällen, wo die Bestimmung möglich war, wurde entweder keine Einwirkung auf das polarisierte Licht, oder eine geringe Linksdrehung oder auch schwache Rechtsdrehung beobachtet. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols klar auf. Der Carvacrolgehalt beträgt 60 bis 85 %.

Zusammensetzung. Ein Triester Origanumöl, das in Deutschland aus trocknem Kraut destilliert war und dessen Stammpflanze Grisebach als *Origanum hirtum* Lk. bestimmt hatte, ist von E. Jahns untersucht worden[1]; er wies nach, daß die Hauptmenge dieses Öls aus Carvacrol bestand, einem Phenol, dessen künstliche Darstellung aus Carvon zwar bekannt war, das aber bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden war.

Als er das Öl mit verdünnter Natronlauge behandelte und die erhaltene Phenolnatriumlösung mit Äther ausschüttelte, konnte er dieser das gesamte Carvacrol entziehen. Beim Ansäuern der zurückbleibenden, an Äther nichts mehr abgebenden Salzlösung erhielt er eine geringe Menge — kaum mehr als 0,2 % — eines zweiten, nicht näher untersuchten Phenols, das mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab.

Die vom Phenol getrennten Bestandteile des Öls siedeten nach mehrmaliger Rektifikation über Natrium größtenteils von 172 bis 176° und bestanden, wie aus der Bildung von Cymolsulfosäure gefolgert wurde, hauptsächlich aus Cymol. Daraus, daß sich die Fraktion beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd stark erhitzte, geht hervor, daß neben dem Cymol noch andre Körper, warscheinlich Terpene, zugegen sind.

Ein nach der Bestimmung des botanischen Instituts in Kew ebenfalls von *O. hirtum* Lk. stammendes Öl, das aber ganz anders zusammengesetzt war, hat S. Pickles[2]) untersucht. Das Destillationsmaterial war vom Handelsmuseum in Triest gesammelt und daraus 3,3 % Öl erhalten worden. $d_{15°}$ 0,9440; $\alpha_D + 0° 24'$; löslich in 2,8 Vol. 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt 64,4 %. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Öl bestanden die Phenole hauptsächlich aus Thymol; Carvacrol war nicht zugegen.

---

[1]) Arch. der Pharm. **215** (1879), 1.

[2]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388. — Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 284.

Drei Öle, die nach Bestimmung von Dr. Gießler, Kustos am botanischen Institut der Universität Leipzig, aus dem Kraut von *Origanum hirtum* Lk. *α albiflorum* auf den Dalmatiner Inseln Curzola und Lissa destilliert waren[1]), enthielten ebenfalls nur Thymol. $d_{15°}$ 0,9231 bis 0,9400; α_D + 0° 6′ bis + 0° 20′; $n_{D20°}$ 1,49394 bis 1,50436; löslich in 1,3 bis 2,8 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols. Thymolgehalt 51 bis 60 %.

2. SMYRNAER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das Smyrnaer Origanumöl wird in Kleinasien[2]) und wohl auch anderwärts aus dem Kraut von *Origanum smyrnaeum* L. (*O. Onites* L., *Majorana Onites* [L.] Benth.) destilliert und kommt von Smyrna aus in den Handel. Die Ausbeute aus trocknem Kraut beträgt 1,4[3]) bis 2,4 %[4]).

Eigenschaften. Das Öl ist von goldgelber bis brauner Farbe und hat einen milden, meist etwas an Linaloeöl oder Linalool erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,898 bis 0,960; α_D — 1 bis — 14°; $n_{D20°}$ 1,495 bis 1,523. Der Phenolgehalt schwankt sehr stark und zwar von 16 bis 74 %, er liegt meist zwischen 25 und 45 %. Im umgekehrten Verhältnis dazu steht der von 20 bis 50 % betragende Linaloolgehalt (durch Fraktionieren bestimmt); die spezifisch leichtesten Öle sind in der Regel die linaloolreichsten.

Zusammensetzung. Das Smyrnaer Öl unterscheidet sich von dem Triester Öl meist durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Linalool; infolgedessen ist dann die Menge der Phenole geringer als bei diesem. Nach einer Untersuchung von E. Gildemeister[5]) ist neben sehr viel Carvacrol (Phenylurethan, Smp. 140°) sehr wenig des auch beim Triester Öle erwähnten, Eisenchlorid violett färbenden Phenols vorhanden. Die von 155 bis 163° überdestillierende Fraktion (α_D — 3° 28′) hatte das auffallend niedrige

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 83.

[2]) Es ist dies möglicherweise dasselbe Öl, das in Konia in Anatolien in primitiven Apparaten dargestellt und in den Straßen von Konstantinopel in kleinen Fläschchen als Mittel gegen Rheumatismus feilgeboten wird. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 44.

[3]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388.

[4]) Beobachtung von Schimmel & Co.

[5]) Über Smyrnaer Origanumöl. Arch. der Pharm. **23** (1895), 182.

spez. Gewicht 0,826 bei 15°, weshalb darin eins der sogenannten olefinischen Terpene vermutet wurde.

Durch Oxydation der um 175° siedenden Fraktion wurde Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 156 bis 158° erhalten, die durch Kochen mit rauchender Salzsäure sich in Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 257 bis 262° überführen ließ, wodurch die Gegenwart von Cymol erwiesen ist. Die Fraktion vom Sdp. 198 bis 199° ($d_{15°}$ 0,870; α_D — 15° 56′) besaß alle Eigenschaften des l-Linalools. Daß tatsächlich dieser Alkohol vorlag, geht aus dem Ergebnis der Oxydation mit Chromsäuregemisch hervor, wobei Citral erhalten wurde. Der Identitätsbeweis für diesen Aldehyd wurde auf die übliche Weise durch Überführung in Citryl-β-naphthocinchoninsäure (Smp. 198 bis 199°) geführt.

Aus den höchstsiedenden Anteilen eines andern Öls kristallisierte, wie Schimmel & Co.[1]) berichten, Cedrol (Cederncampher) aus. Die Menge mochte bis zu 5 % des ursprünglichen Öls betragen. Durch Absaugen und Abpressen von anhängendem Öl befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, stellte der Körper nadelförmige Kristalle vom Smp. 81 bis 84° dar; nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz er einigermaßen konstant bei 85,5 bis 87°; $[\alpha]_D + 8° 48′$ (in 10 %iger Chloroformlösung). Eine Depression des Schmelzpunktes eines Gemenges von vorstehendem Sesquiterpenalkohol mit Cederncampher fand nicht statt. Das Phenylurethan schmolz bei 106 bis 107°.

Ob der Cederncampher einen natürlichen Bestandteil des Öls bildet oder ob er etwa durch Verfälschung mit Cedernöl hineingekommen war, konnte nicht entschieden werden. Bei zwei später untersuchten Ölen[2]) war Cederncampher nicht nachweisbar, wohl aber wurde bei dem einen Öl das Vorkommen bereits früher gefundener Bestandteile zum Teil durch Darstellung neuer Derivate bestätigt, sowie α-Pinen in der niedrigst siedenden, schwach linksdrehenden (α_D — 1° 56′) Fraktion durch das bei 123,5° schmelzende Nitrolbenzylamin und d-Campher durch das linksdrehende Oxim vom Smp. 120° nachgewiesen. Vom Carvacrol wurde die Nitrosoverbindung vom Smp. 153°, vom l-Linalool das Phenylurethan (Smp. 63 bis 64°) dargestellt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 72.
[2]) *Ibidem* April **1911**, 107.

3. CYPRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Die botanische Abstammung des auf Cypern in ziemlichen Mengen gewonnenen Origanumöls ist noch zweifelhaft. Die das Öl liefernde Pflanze heißt auf der Insel „Ριγανη“[1]); sie wird von Gennadius[1]), der früher Ackerbaudirektor auf Cypern war, als *Origanum Onites* angesehen; Holmboe[1]), der Cypern im Auftrage der Universität Christiania besuchte, hält die Pflanze für *O. dubium,* eine Subspezies von *O. Maru* L., während Holmes[2]) sie für *O. majoranoides* Willd., eine Varietät von *O. Maru* L., hält. Die Pflanze wächst nach D. Saracomenos[3]) im südwestlichen Teil der Insel wild.

Die Destillation beginnt im Juli oder ein wenig früher, wenn die Samen reif sind, und dauert bis Mitte Dezember. Um ein „oke“ Öl (gleich 2⅔ lbs. oder ein Quart) zu gewinnen, sind 30 bis 45 okes Origanumkraut erforderlich. Das von frischen Pflanzen destillierte Öl besitzt eine schmutzig graue Farbe, während das Öl, das von Pflanzen gewonnen ist, die einen Monat aufgespeichert gewesen waren, eine schmutzig rote Farbe hat, die übrigens auch das von frischen Pflanzen gewonnene Öl mit der Zeit annimmt.

Im Jahre 1909 wurden 1772 lbs.[4]) und 1910 2842 lbs.[5]) cyprisches Origanumöl hergestellt. Es wird auch fälschlich[6]) als Thymianöl bezeichnet.

Eigenschaften. Das anfangs helle Öl färbt sich unter dem Einfluß der Luft schnell dunkler. $d_{15°}$ 0,962 bis 0,967; α_D inaktiv oder schwach rechtsdrehend, bis $+0°20'$; löslich in 2 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt (Carvacrol) 70 bis 84 %[1])[7]).

Zusammensetzung. Nach Angaben des Regierungsanalytikers von Cypern, Francis[8]), soll das cyprische Origanumöl hauptsächlich aus einem Gemisch von Thymol, Thymen und Cymen

---

[1]) S. Pickles, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 862.

[2]) Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 378. — Perfum. Record 4 (1913), 41.

[3]) Chemist and Druggist **70** (1907), 365.

[4]) *Ibidem* **75** (1909), 834.

[5]) Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 148.

[6]) J. C. Umney, Chemist and Druggist **75** (1909), 452.

[7]) Bull. Imp. Inst. **4** (1906), 297. — Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 100.

[8]) *Loc. cit.*

bestehen, während sich die Phenole der von dem Imperial Institute (London) und von Schimmel & Co. untersuchten Öle im Gegensatz hierzu als Carvacrol erwiesen.

Saracomenos[1]) bestimmte den Thymolgehalt der von Francis untersuchten Öle gewichtsanalytisch und fand im dunklen Öl 79 % und im hellen Öl 83 % Thymol.

Pickles[1]) vermutet, daß diese Analysen lediglich das Ergebnis einer Fraktionierung darstellen, ohne daß die einzelnen Bestandteile chemisch charakterisiert worden sind. Außerdem scheint Francis das Öl für ein Thymianöl und infolgedessen das Carvacrol irrtümlicherweise für Thymol gehalten zu haben. Die von ihm als Thymen angesprochene Fraktion dürfte wahrscheinlich l-Pinen sein.

In einem cyprischen Öl fand Pickles[1]) Spuren einer Säure, dem Geruch nach Isobuttersäure, und ferner 84 % Carvacrol (Nitrosoverbindung, Smp. 153 bis 154°; Phenylurethan, Smp. 140°). Daneben waren noch geringe Mengen (ca. 0,2 %) eines Phenols $C_{11}H_{16}O_2$ nachweisbar, das mit Eisenchlorid eine schöne Purpurfärbung gab und wahrscheinlich ein Oxymethoxycymol ist.

Aus den von Phenolen befreiten Anteilen des Öls konnte eine bei 160 bis 164° (750 mm) siedende, citronenähnlich riechende Fraktion (2,5 % des Öls) mit $d_{16°}$ 0,847, n_D 1,480 und $\alpha_D + 1°50'$ isoliert werden, die als ein noch unbekanntes Terpen angesehen und Origanen benannt wurde. Der Kohlenwasserstoff lieferte ein bei 91 bis 94° schmelzendes Nitrosochlorid, aus dem ein Nitrolbenzylamin vom Smp. 104 bis 105° und ein Nitrolpiperidid vom Smp. 198° dargestellt wurden. Bei mehrtägigem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entstand Terpinhydrat, Smp. 118 bis 119°, das mit Jodwasserstoff Dipentendijodhydrat lieferte. Aus den Kristallisationslaugen vom Terpinhydrat konnten Kristallgemische erhalten werden, von denen ein Anteil zwischen 126 und 131° schmolz. Pickles stellt für das Origanen eine Formel auf, die aber mit der von Wallach für α-Terpinen gegebenen übereinstimmt.

Der bei 174 bis 175° siedende Anteil des Öls bestand aus Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°; Iso-

[1]) *Loc. cit.*

propenylbenzoesäure, Smp. 256 bis 257°). Neben Origanen und Cymol war noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Öl enthalten, der zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufnimmt, von dem aber keine kristallisierten Derivate erhalten werden konnten, sodaß über seine Natur nichts Näheres feststeht. Die Kohlenwasserstoffe machten zusammen etwa 8,5 % des Öls aus.

Die angenehm nach Menthol und Campher riechende Fraktion vom Sdp. 110 bis 120° unter 10 bis 15 mm Druck (ca. 3,5 %) besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und die Konstanten $d_{14°}$ 0,934, $\alpha_D - 4°$. Die Prüfung auf Ketone oder Ester fiel negativ aus. Es schien ein dem Terpineol ähnlicher Terpenalkohol vorzuliegen, aus dem Phenylisocyanat oder Phthalsäureanhydrid leicht Wasser abspalten und der beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat liefert. Die höher siedenden Anteile des Öls (ca. 1,3 %) schienen aus einem Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen zu bestehen, in dem Methoxy- oder Äthoxyverbindungen nicht, Ester höchstens in geringer Menge enthalten sind.

4. SYRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das syrische Origanumöl wird wahrscheinlich von dem in den östlichen Mittelmeerländern, u. a. in Syrien, Palästina und Tripolis heimischen *Origanum Maru* L. gewonnen. Schimmel & Co. hatten das von ihrem Lieferanten erhaltene Pflanzenmaterial, aus dem nach dessen Angabe das Öl destilliert wird, an E. M. Holmes[1]) gesandt, der es als Kraut von *O. Maru* L. erkannte. Die verschiedene Zusammensetzung des Öls (bald Carvacrol, bald Thymol) läßt vermuten, daß in Syrien verschiedene *Origanum*-Arten verarbeitet werden.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,930 bis 0,960 (einmal 0,977); $\alpha_D - 0° 50'$ bis $+ 1° 35'$, meist rechts; Phenolgehalt 57 bis 74 %; meist löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz fast immer Opalescenz bis Trübung.

Zusammensetzung. Während Schimmel & Co.[2]) bei den zuerst im Handel erschienenen Ölen fanden, daß die Phenole aus-

---

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 71.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 101. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 24.

schließlich aus Carvacrol[1]) bestanden, enthielten später untersuchte nur Thymol[2]) oder Thymol und Carvacrol.

Aus einem von Roure-Bertrand Fils[3]) beschriebenen Öl schied sich bei längerem Stehen ein durchscheinender Körper (vielleicht Cederncampher?) aus.

5. SIZILIANISCHES ORIGANUMÖL.

Für ein sizilianisches, vielleicht von *Origanum creticum*[4]) stammendes Öl geben Umney und Bennett[5]) folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,920, $\alpha_D \pm 0°$; Phenolgehalt 44 %, in der Hauptsache Carvacrol; löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, nicht klar löslich in 70 %igem Alkohol. 48 % des Öls destillierten unterhalb 220° über.

6. GRIECHISCHES ORIGANUMÖL.

An einem griechischen Origanumöl haben Evans Sons Lescher & Webb Ltd.[6]) folgende Konstanten festgestellt: $d_{15,5°}$ 0,9351, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D22°}$ 1,502, Phenolgehalt 63 %, löslich in 4 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols.

807. Öl von Origanum floribundum.

Battandier[7]) hat gefunden, daß das ätherische Öl einer in den Gebirgen Algeriens vorkommenden Pflanze, *Origanum floribundum* Munby (*O. cinereum* De Noë), beim Schütteln mit Alkali etwa ein Viertel seines Volumens an dieses abgibt. Das abgeschiedene Phenol kristallisiert fast vollständig beim Berühren mit einem Thymolkristall und besteht also hauptsächlich aus Thymol; der kleine Rest des flüssig bleibenden Öls scheint Carvacrol zu sein.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 102.

[2]) *Ibidem* Oktober **1911**, 84.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Umney und Bennett geben keinen Autornamen an. Im Index Kewensis werden erwähnt: *Origanum creticum* L. = *O. vulgare* L., *O. creticum* Schousb. ex Ball. = *O. compactum* Benth. und *O. creticum* Sieber ex Benth. = *O. hirtum* Link.

[5]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 860. — Chemist and Druggist **67** (1905), 970.

[6]) Analytical Notes **1910**; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 88.

[7]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **16** (1902), 536.

808. Öl von Pycnanthemum lanceolatum.

Das aus dem Kraut von *Koellia lanceolata* (Pursh) O. K. (*Pycnanthemum lanceolatum* Pursh; *Thymus virginicus* L.)[1] (Mountain mint) destillierte Öl ist im Geruch von amerikanischem Poleiöl (Pennyroyal) kaum zu unterscheiden. $d_{15°}$ 0,918[2]) bis 0,936[3]); $d_{20°}$ 0,914 bis 0,935; α_D —0,566 bis +11,083°[4]).

Es enthält nach Correll[3]) 7 bis 9 % Carvacrol (Carvacrolsulfosäure, Smp. 56 bis 57°; Dicarvacrol, Smp. 145 bis 147°). Das vom Phenol befreite Öl siedete von 180 bis 230°. Die Analyse der minzartig riechenden, von 220 bis 230° siedenden Fraktion ($d_{20°}$ 0,922; $[\alpha]_D$ + 14,88°) stimmte auf $C_{10}H_{16}O$ und deutete auf Pulegon hin. Der Nachweis dieses Ketons wurde von Alden[4]) durch Darstellung des Pulegonoximhydrats erbracht. Er erhielt bei 151° schmelzende Kristalle, die nach dem Erkalten und Erstarren zum zweiten Male erhitzt, bei 117 bis 118° schmolzen. Der Schmelzpunkt des Pulegonoximhydrats (Pulegonoxim von Beckmann und Pleissner) liegt bei 156 bis 157°, der des normalen Oxims (Wallach) bei 118°.

809. Öl von Pycnanthemum incanum.

Das Öl wurde aus trocknem Kraut der in Nordamerika „Mountain mint" oder „Basil" genannten Pflanze *Koellia incana* (Mchx.) Baill. *(Pycnanthemum incanum* Mchx., Familie der *Labiatae)* in einer Ausbeute von 0,98 % hergestellt[5]). Es war rötlichgelb gefärbt, hatte einen starken, aromatischen Geruch und das spez. Gewicht 0,935. Im doppelten Volumen 70 %igen Alkohols löste es sich klar auf.

810. Thymianöl.

Oleum Thymi. — Essence de Thym. — Oil of Thyme.

Herkunft. Das französische Thymianöl wird hauptsächlich aus dem frischen, blühenden Kraut des in den Gebirgen Süd-

---

[1]) *Pycnanthemum lanceolatum* und *P. linifolium* sind früher für eine einzige Art angesehen und als *Thymus virginicus* L. beschrieben worden.

[2]) H. C. Barker, Americ. Journ. Pharm. **66** (1894), 65.

[3]) W. G. Correll, Pharm. Review **14** (1896), 32.

[4]) F. W. Alden, *ibidem* **16** (1898), 414.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 45.

frankreichs massenhaft wildwachsenden *Thymus vulgaris* L. und zwar in denselben Gegenden wie das Rosmarinöl[1]) gewonnen. Die Destillation findet statt in den Monaten Mai und Juni. Die knorrigen, holzigen Stämmchen des Thymians finden sich sowohl in lichten Gehölzen und den schattenlosen Küstendistrikten der Riviera als auch in den Bergregionen der Seealpen bis zu einer Höhe von 1000 m.

Von welcher Pflanze das spanische Thymianöl gewonnen wird, ist ungewiß. Seine mehr dem Spanisch Hopfenöl (kretisch Dostenöl) ähnliche Beschaffenheit und Zusammensetzung lassen eine andre Stammpflanze vermuten. Da es aber auch spanische Thymianöle gibt, die sich in ihren Eigenschaften den französischen nähern, so ist anzunehmen, daß in verschiedenen Gegenden nicht dieselben Thymianarten zur Destillation verwendet werden.

Das algerische Thymianöl, das hauptsächlich in der Provinz Oran[2]) hergestellt wird, wird aus dem Kraut von *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. (*Th. ciliatus* Benth.)[3]) gewonnen.

Das sogenannte cyprische Thymianöl ist ein Origanumöl und ist unter Spanisch Hopfenöl auf S. 519 beschrieben.

Die bekannt gewordenen Ölausbeuten beziehen sich nur auf kultiviertes Thymiankraut, aus dem das Handelsöl in der Regel jedoch nicht gewonnen wird. Frisches deutsches Kraut gibt 0,2 bis 0,5 %, trocknes deutsches 0,4 bis 1,7 %, frisches französisches, in Deutschland kultiviertes 0,9 %, trocknes französisches Kraut 2,5 bis 2,6 % Öl. Für algerisches Öl wird eine Ausbeute von 1,5 % (aus trocknem Kraut?)[3]) angegeben.

Eigenschaften. Französisches (ebenso wie deutsches, das aber für den Handel kaum in Betracht kommt) Thymianöl ist eine schmutzig dunkelrotbraune Flüssigkeit von angenehmem, kräftigem Thymiangeruch und beißend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Das spez. Gewicht des reinen Öls liegt stets über 0,900, bei guten französischen Handelsölen meist zwischen 0,905 bis 0,915. Schimmel & Co. beobachteten an eigenen Destillaten aus frischem und getrocknetem Kraut 0,909 bis 0,935. Die

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1900**, 25.

[2]) *Ibidem* Oktober **1906**, 42.

[3]) Bull. mensuel de l'office du gouv. Tunisien; nach Journ. Parfum. et Savonn. **22** (1909), 6; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 109.

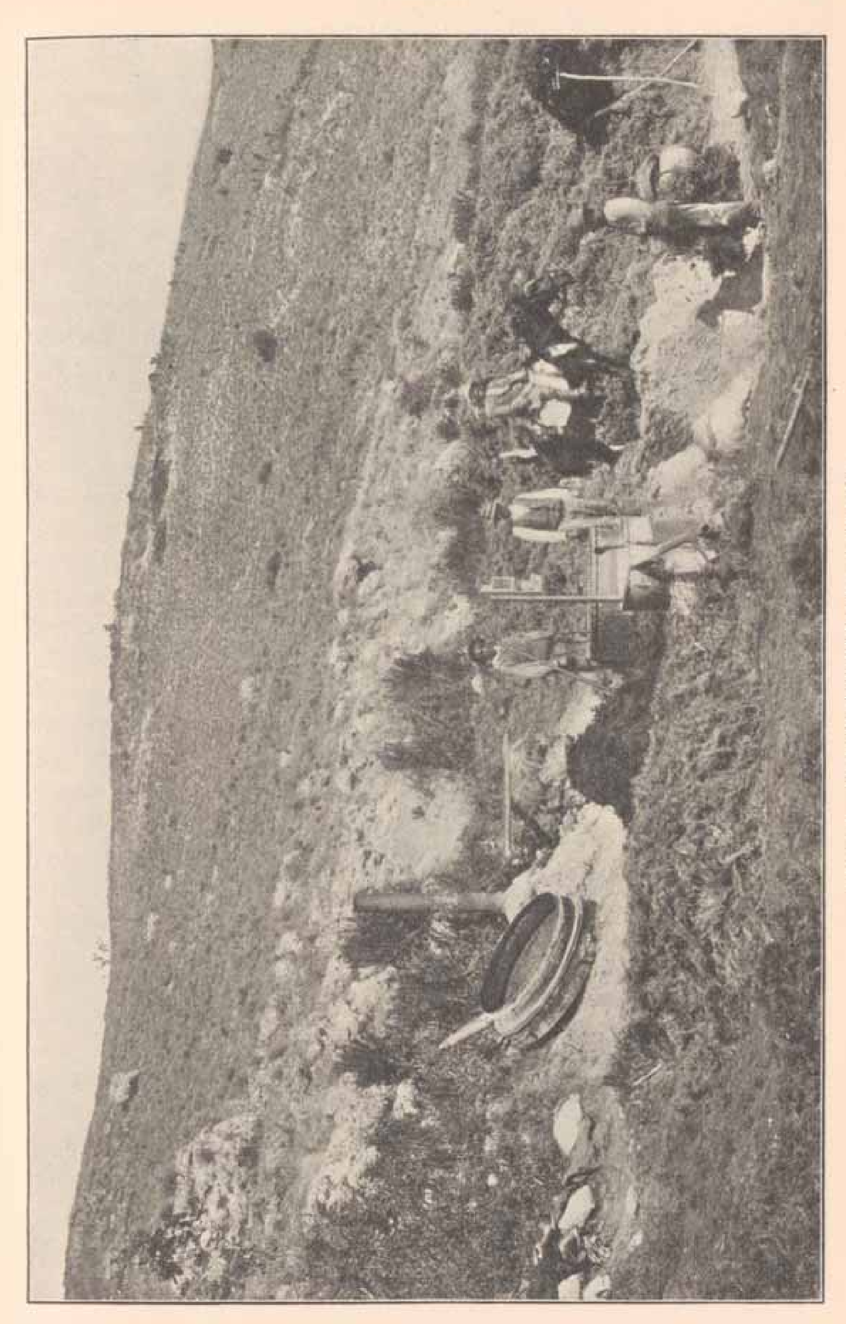


Fig. 38. Thymianöldestillation in Spanien.

Drehung ist schwach links, bis $-4°$, kann aber meist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden. Es löst sich in $1/2$ Vol. 90 %igen und 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, von 70 %igem sind meist 15 bis 30 Vol. zur klaren Lösung erforderlich. Der Gehalt an Phenolen beträgt bei normalen Ölen 20 bis 30 % und steigt in seltenen Fällen bis 42 %. Das Phenol ist bei französischem und deutschem Öl in der Regel Thymol, manchmal jedoch auch Carvacrol oder ein Gemisch beider.

Auf gewöhnliche Weise rektifiziertes Thymianöl nimmt schnell wieder die dunkle Farbe des rohen Öls an. Um ein hellgelbes Öl mit vollem Phenolgehalt zu bekommen, sind ganz besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Rektifikation erforderlich.

In Südfrankreich wird die helle Farbe des Thymianöls, auf die törichterweise von den Verbrauchern vielfach ein übertriebener Wert gelegt wird, dadurch erzielt, daß man das Öl mit dem mehrfachen seines Volumens Terpentinöl destilliert. Das sogenannte „weiße Thymianöl" des Handels ist daher in den meisten Fällen weiter nichts als ein nur einen geringen Bruchteil Thymianöl enthaltendes Terpentinöl, mit einem Gehalt von 1 bis 2 und wenn es hoch kommt bis 5 % Phenolen. Hierdurch erklärt sich auch die auffallende Tatsache, daß rektifiziertes Öl in vielen Preislisten niedriger notiert ist als rohes.

Ganz verschieden von dem französischen und deutschen Thymianöl ist das spanische, dessen Farbe oft tief dunkelgrün ist. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,930 und 0,956; $\alpha_D + 1° 30'$ bis $-3°$, meist links; $n_{D20°}$ 1,504 bis 1,510. Der Gehalt an Phenol, das nur aus Carvacrol ohne Thymol besteht, beträgt 50 bis 74 %. Auch unterscheidet es sich von den französischen und deutschen Ölen durch seine größere Löslichkeit, denn in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols ist es klar löslich. Die auffälligen Unterschiede machen, wie bereits erwähnt, eine andre botanische Abstammung des spanischen Öls wahrscheinlich.

Neuerdings sind aber von Malaga, Granada, Barcelona usw. auch spanische Thymianöle in den Handel gekommen, deren Zusammensetzung sich den französischen Ölen nähert, besonders insofern, als sie Thymol und kein Carvacrol enthalten. $d_{15°}$ 0,909 bis 0,940; $\alpha_D - 0° 25'$ bis $-8° 20'$; $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,499; löslich in 2 bis 4 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. Thymolgehalt 20 bis 53 %.

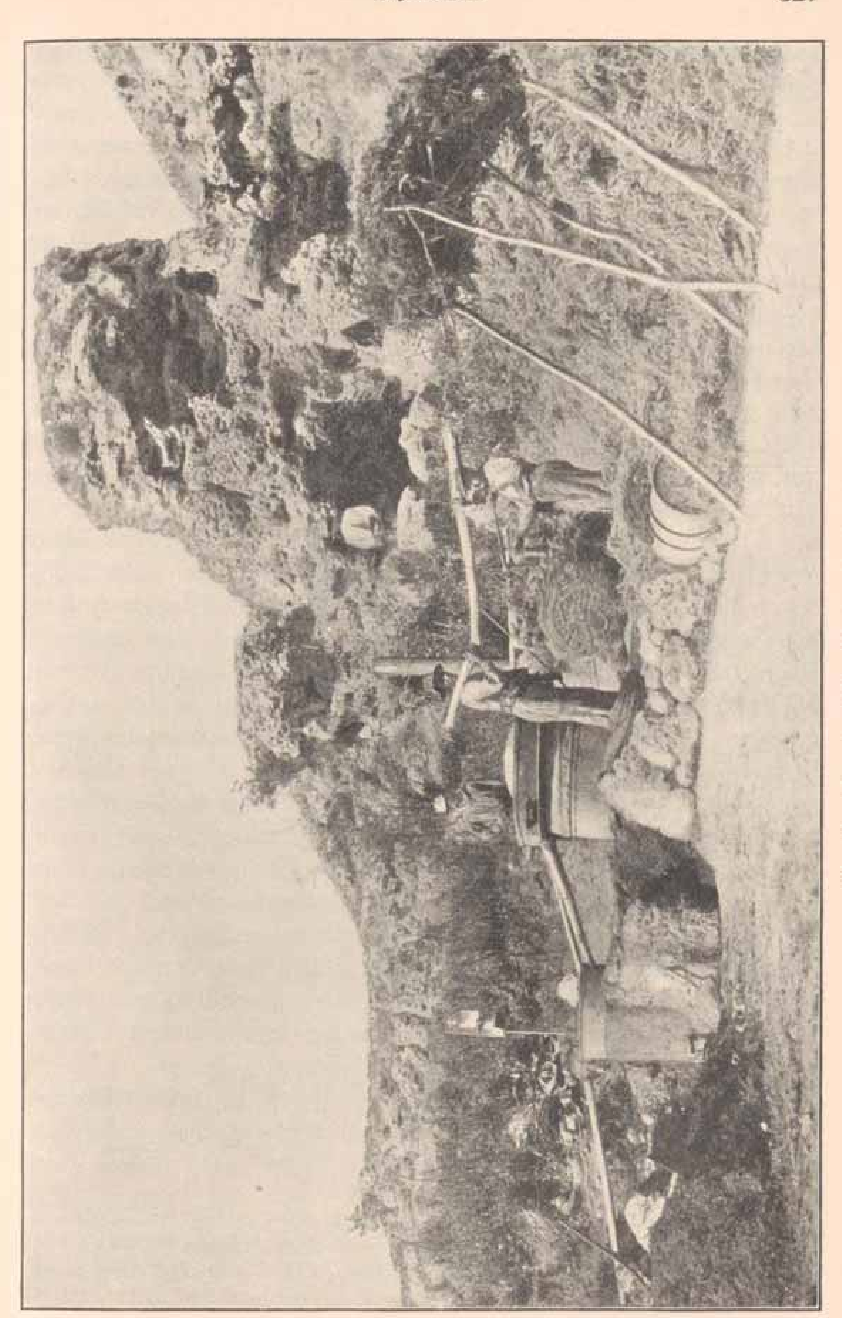


Fig. 39. Thymianöldestillation in Spanien.

Zusammensetzung. Wie beim Cassiaöl der Zimtaldehyd, beim Nelkenöl das Eugenol und beim Bergamottöl das Linalylacetat, so ist beim Thymianöl das Thymol (oder das Carvacrol) der den Wert bestimmende Bestandteil. Obwohl das Thymol bereits im Jahre 1719 beobachtet worden ist, also zu den am längsten bekannten, in ätherischen Ölen vorkommenden Körpern gehört, so wurde seine Zusammensetzung erst im Jahre 1853 von A. Lallemand[1]) richtig erkannt. Dieser fand durch Analysen die jetzt gültige Formel $C_{10}H_{14}O$, die an Stelle der kurze Zeit vorher von L. Doveri[2]) aufgestellten $C_{10}H_{15}O$ trat.

Thymol kristallisiert manchmal aus alten Ölen in der Kälte aus, vollständig kann es jedoch daraus nur durch Ausschütteln mit Lauge abgeschieden werden. Es schmilzt bei 50 bis 51,5° und siedet bei 232°. Seine Eigenschaften und charakteristischen Verbindungen sind im I. Bd., S. 489, beschrieben.

Thymol ist jedoch nicht das einzige Phenol des Thymianöls. Manchmal scheint es teilweise, manchmal aber auch vollständig durch das isomere, flüssige Carvacrol (siehe dessen Eigenschaften auf S. 491 des I. Bandes) ersetzt zu werden. Von welchen Bedingungen das Auftreten des einen oder des andern Phenols abhängt, ist noch nicht ermittelt worden. Schimmel & Co. machten an selbst destillierten Ölen folgende Beobachtungen: Französisches, getrocknetes Thymiankraut lieferte ein Öl, das neben viel Thymol wenig Carvacrol enthielt. Bei der Destillation von frischem, französischem, in Deutschland gebautem Kraut wurde ein Öl erhalten, dessen Phenol ausschließlich aus Carvacrol bestand. Hingegen gab frischer und getrockneter deutscher Thymian ein nur Thymol enthaltendes Öl. In den meisten spanischen Thymianölen findet sich nur Carvacrol und kein Thymol. Die Phenolmenge (siehe unter Eigenschaften) ist dann aber bedeutend größer als bei irgend einem andern Thymianöl.

Daß im Thymianöl wahrscheinlich noch ein drittes Phenol vorkommt, geht aus der grünschwarzen Färbung hervor, die das Öl bei Zusatz von Eisenchlorid zeigt.

---

[1]) Compt. rend. **37** (1853), 498. — Liebigs Annalen **101** (1857), 119. — Annal. de Chim. et Phys. III. **49** (1857), 148. — Liebigs Annalen **102** (1857), 119.

[2]) Annal. de Chim. et Phys. III. **20** (1847), 174. — Liebigs Annalen **64** (1848), 374.

Als weitere Bestandteile des Thymianöls wurden von Lallemand gefunden: Cymol, $C_{10}H_{14}$, Sdp. 175° und Thymen, $C_{10}H_{16}$, von 160 bis 165° siedend und optisch linksdrehend. Da durch Schimmel & Co.[1]) die Identität dieses Kohlenwasserstoffs mit l-α-Pinen festgestellt ist, muß der Name Thymen fallen gelassen werden. l-Pinen ist im Thymianöl nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sein Nachweis nur möglich ist, wenn größere Quantitäten davon zur Verfügung stehen.

H. Labbé[2]) gelang es nicht, aus der von 155 bis 158° siedenden Fraktion ein festes Chlorhydrat zu erhalten. Mit Amylnitrit und Salzsäure erhielt er ein bei 106,5° schmelzendes Nitrosochlorid (der Schmelzpunkt des Pinennitrosochlorids liegt bei 103°, aber häufig auch höher) und glaubt daraus schließen zu dürfen, daß Pinen kein Bestandteil des Thymianöls sei. Die Darstellung der Benzylamin- oder Piperidin-Verbindung würde den Zweifel beseitigt haben. In der Fraktion vom Sdp. 165 bis 169° will Labbé Menthen gefunden haben. Er erhielt ein Nitrosochlorid vom Smp. 113 bis 113,5° und bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganat Cymol. Nun sind die Schmelzpunkte der Nitrosochloride zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen durchaus ungeeignet, wenn sie nicht, was in diesem Falle verabsäumt wurde, durch die der Nitrolamine ergänzt werden. Auch der Umstand, daß nach der Oxydation Cymol aufgefunden wurde, sagt nichts, da das Cymol, das ja einen beträchtlichen Teil des Öls ausmacht, schon vorher in der Fraktion vorhanden gewesen sein kann.

Von den schwerer flüchtigen Anteilen des Thymianöls besaß der bei 195 bis 230° siedende[3]) einen deutlichen Geruch nach Borneol und Linalool. Da durch Destillation wegen der Nähe ihrer Siedepunkte eine Trennung beider Körper nicht zu erzielen war, so wurde die Fraktion mit Chromsäure oxydiert, und das Oxydationsprodukt im Vakuum destilliert. Ein Teil des Destillats erstarrte und erwies sich durch seinen bei 176° liegenden Schmelzpunkt sowie durch sein Oxim (Smp. 117 bis 118°) als Campher. Der flüssig bleibende Teil lieferte beim Schütteln

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57.
[2]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 1009.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57.

mit Natriumbisulfitlösung eine kristallinische Verbindung, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther durch Natronlauge zersetzt wurde und eine intensiv nach Citral riechende Flüssigkeit abschied. Die daraus hergestellte Citryl-β-naphthocinchoninsäure schmolz bei 197°. Die Oxydationsprodukte der zwischen 195 und 230° siedenden Fraktion des Thymianöls sind mithin Campher und Citral. Aus der Bildung des ersteren muß auf ursprünglich vorhandenes Borneol, aus der des Citrals auf Linalool geschlossen werden. Das Vorkommen von Linalool im Thymianöl bestätigte später Labbé[1]) durch Überführung dieses Alkohols in Geraniol (Smp. des geranylphthalsauren Silbers 133°). Bei der Oxydation der Borneolfraktion erhielt Labbé ebenfalls Campher.

Aus einem lange Zeit in einem verzinkten Blechgefäß aufbewahrten französischen Thymianöl, in dem abnorme Bestandteile nicht nachgewiesen werden konnten, schieden sich, wie J. Schindelmeiser[2]) beobachtete, Kristalle ab, die aus Alkohol und Wasser in gut ausgebildeten, derben Säulen vom Smp. 169° kristallisierten. Der Körper hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3$, war optisch inaktiv und sublimierte schon bei 80°. Mit Bromwasserstoffeisessig entstand daraus eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ vom Smp. 68°, mit verdünnter Schwefelsäure eine limonenartig riechende Flüssigkeit, die unter anderem ein Terpinolen zu enthalten schien. Schindelmeiser glaubt, daß der Körper vielleicht mit dem von Schimmel & Co.[3]) im Wacholderbeeröl aufgefundenen kristallisierten Körper vom Smp. 165 bis 166° (siehe Bd. II, S. 170) identisch ist.

Prüfung. Die Verfälschung des Thymianöls geschieht am häufigsten mit Terpentinöl. Sie ist in Südfrankreich zur Darstellung des sogenannten weißen Thymianöls sogar ganz allgemein üblich. Terpentinölzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht unter 0,900 und vermindert die Löslichkeit in Alkohol. Eine weitere Folge ist das Sinken des Phenolgehalts, woraus hervorgeht, daß die Phenolbestimmung bei der Prüfung des Thymianöls von größter Wichtigkeit ist. Ein einfaches Verfahren, das

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Apotheker Ztg. 22 (1907), 853.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 46.

eine für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzt, ist in Bd. I auf S. 611 beschrieben.

Eine auf chemischer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen ist von Kremers und Schreiner ausgearbeitet. Die Beschreibung findet sich in Bd. I, S. 615. Versehentlich steht dort auf S. 616, Zeile 20 von oben Natriumthiosulfatlösung. Aus dem Zusammenhang ist ohne weiteres ersichtlich, daß es Jodlösung heißen muß.

811. Öl von Thymus Mastichina.

Der im Mittelmeergebiet vorkommende[1]) *Thymus Mastichina* L. wird in Spanien Waldmajoran *(Mejorana silvestre)* genannt. Obgleich diese Pflanze in Spanien in beträchtlicher Menge angebaut, und das Öl auch von dort ausgeführt wird, ist über seine Zusammensetzung noch nichts bekannt. Authentische Proben dieses Öls hat B. Dorronsoro[2]) untersucht. Es ist von hellgelber Farbe, wird mit der Zeit dunkler und besitzt einen campherähnlichen, an Thymian erinnernden Geruch. Die Konstanten sind: $d_{20°}$ 0,907 bis 0,945, $\alpha_D - 0°50'$ bis $+4°40'$, $n_{D23°}$ 1,4630 bis 1,4654, V. Z. 12,7 bis 18,5, Estergehalt 4,44 bis 6,47 % (berechnet als Linalylacetat), E. Z. nach Actlg. 29,2 bis 49,3 = 8,2 bis 14,09 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löst sich in jedem Verhältnis in 94 %igem Alkohol, in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen und in 1 bis 3,7 Vol. 80 %igen Alkohols. In 70 %igem Alkohol ist es nicht immer leicht löslich, zuweilen sind hiervon ca. 30 Vol. notwendig.

Von freien Säuren wurden Essigsäure durch die Reaktion mit Ferrichlorid und durch Überführung in ihren Äthylester, Isovaleriansäure durch den Siedepunkt sowie durch die Darstellung ihres Isoamylesters nachgewiesen. Ferner enthielt das Öl noch andre Säuren, jedoch in so geringer Menge, daß es nicht möglich war, sie zu charakterisieren. Die Essigsäure und die Isovaleriansäure waren auch in verestertem Zustande an-

---

[1]) Siehe M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel, Leipzig 1896.

[2]) Contribución al estudio de las esencias españolas. Esencia de mejorana silvestre. Madrid 1910; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 118.

wesend. Das Öl enthielt außerdem ein Phenol (weniger als 0,1 %), das nicht kristallisierte, keine Farbreaktion mit Eisenchlorid gab und keine Nitrosoverbindung lieferte. Aus den mit Bisulfit reagierenden Anteilen wurde durch Alkalien ein nach Wein riechender Körper freigemacht, vielleicht ein Keton (weniger als 0,1 %). Von Terpenen wurde d-α-Pinen (7 bis 8 %) nachgewiesen: Sdp. 168° (710 mm), Smp. des Nitrosochlorids 103°, des Nitrolpiperidins 118 bis 119°, des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°. Ferner enthielt das Öl sehr viel (64 bis 72 %) Cineol (Additionsverbindung mit Phosphorsäure und mit Resorcin, Smp. 80°). In der von 185 bis 195° siedenden Fraktion wies Dorronsoro l-Linalool nach, das er durch Oxydation zu Citral und Überführung dieses in die β-Naphthocinchoninsäureverbindung (Smp. 197°) kennzeichnete.

812. Quendelöl.

Oleum Serpylli. — Essence de Serpolet. — Oil of Wild Thyme.

Herkunft. Der in Europa, Nordamerika, Mittel- und Nordasien, sowie Abessynien verbreitete Quendel, Feldthymian oder Feldkümmel, *Thymus Serpyllum* L., gibt bei der Destillation nur sehr wenig Öl. Bei trocknem Kraut beträgt die Ausbeute 0,15 bis 0,6 %, bei frischem noch weniger.

Eigenschaften. Quendelöl ist eine farblose oder goldgelbe Flüssigkeit von angenehmem, etwas melissenartigem, schwach an Thymian erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 0,890 bis 0,920; α_D —10 bis —21°.

H. Haensel[1]) beschreibt ein rektifiziertes Quendelöl. $d_{15°}$ 0,9127; α_D —11°; V. Z. 38; löslich in 1,15 Teilen 80 %igen Alkohols; bei der Destillation gingen über: bis 200° 23,3 %, über 240° 26,7 %.

Als „Essence de serpolet" werden in Südfrankreich häufig aus Spanisch-Hopfenöl, Poleiöl, Spiköl und Thymianöl bestehende Gemische verkauft, die natürlich ganz andre Eigenschaften haben als echtes Quendelöl.

[1]) Apotheker Ztg. 19 (1904), 271.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Öls siedet von 175 bis 180° und besteht nach P. Febve[1]) aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dem Spuren eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ beigemengt sind.

Mit Alkalien läßt sich aus dem Öl eine kleine Menge, etwa 1 %, Phenol ausschütteln. Das Phenol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht, wie E. Jahns[2]) nachwies, aus Carvacrol, Thymol und einem nicht genauer untersuchten, sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung violett färbenden Phenol[3]).

Die höher, bei 200 bis 250° siedenden Anteile enthalten neben den Phenolen Kohlenwasserstoffe, vermutlich Sesquiterpene.

Ein von J. H. Gladstone[4]) untersuchtes Öl von dem spez. Gewicht 0,884 und dem Drehungswinkel $\alpha_D -31,6°$ bestand fast ganz aus einem terpentinölähnlichen Kohlenwasserstoff. Dies ist ganz erklärlich, denn nach der Dichte und dem Drehungsvermögen zu urteilen, war dies Öl ausgiebig mit französischem Terpentinöl verfälscht.

813. Öl von Thymus capitatus.

Ein in der Provinz Granada, in Südspanien, aus frischem Kraut von *Thymus capitatus* Lk. destilliertes Öl wurde von Schimmel & Co. untersucht, die darüber folgende Mitteilung machen[5]):

Der Geruch des Öls ist kräftig thymianartig, etwas an Origanum erinnernd. Es ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem Öl aus *Satureja Thymbra* und hat das spez. Gewicht 0,901 bei 15°; der Thymolgehalt ist gering und beträgt nur etwa 6 %. Außerdem ist noch ein flüssiges Phenol zugegen, dessen Siedepunkt im Vakuum ganz nahe bei dem des Thymols liegt (Carvacrol?). Die übrigen Bestandteile sind dieselben wie bei dem Öle von *Satureja Thymbra;* es wurden nachgewiesen α-Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat.

[1]) Compt. rend. **92** (1881), 1290.

[2]) Arch. der Pharm. **216** (1880), 277. — Berl. Berichte **15** (1882), 819.

[3]) E. Buri, Arch. der Pharm. **212** (1878), 485.

[4]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 546 u. 549.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 56.

814. Öl von Bystropogon origanifolius.

Das Öl des auf den Kanarischen Inseln häufig vorkommenden Strauchs *Bystropogon origanifolius* L'Hérit.[1]) ist von hellgelber Farbe und ist im Geruch dem Poleiöl ähnlich. $d_{15°}$ 0,9248; $\alpha_D + 2°57'$; $n_{D20°}$ 1,48229; S. Z. 0; E. Z. 11,1; E. Z. nach Actlg. 53,83; löslich in 2,5 Vol. 70 %igen und 0,7 Vol. 80 %igen Alkohols. Bei der Destillation geht es zwischen 162 und 234° über.

Das Öl enthält wenig l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), in der Hauptsache Pulegon (Oxim, Smp. 157°) und etwas Menthon (Semicarbazon, Smp. 180 bis 181°).

815. Öl von Bystropogon mollis.

Die argentinische Minze, *Bystropogon mollis* Kth., gibt nach A. Doering[2]) 0,4 % ätherisches Öl. d 0,918 bis 0,920; es siedet hauptsächlich bei 210° und enthält ungefähr 0,7 % freie Säuren, Spuren Phenol und 2,5 % Furfurol. Menthol scheint nicht vorhanden zu sein.

816. Cunilaöl.

Das in Nordamerika „Dittany" genannte, getrocknete Kraut von *Cunila origanoides* (L.) Briq. (*C. Mariana* L.)[3]) gibt 0,7 % eines rötlichgelben, dem Thymianöl ähnlichen Öls vom spez. Gewicht 0,915. Vorläufige Versuche ergaben, daß es 40 % eines Phenols, wahrscheinlich Thymol, enthält[4]).

817. Lycopusöl.

Das getrocknete Kraut des amerikanischen Wolfstrapps (Bugle weed), *Lycopus virginicus* Michx., gibt bei der Destillation 0,075 % Öl von charakteristischem, aber schwer definierbarem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15°[5]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 87.

[2]) Bol. Acad. Nac. Ciencias Cordoba **19** (1913), 379; Journ. chem. Soc. **106** (1914), 1172.

[3]) Nach Th. Peckolt (Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** [1904], 380) liefern die frischen Blätter von *Cunila galioides* Benth. 0,174 % ätherisches Öl von patchouliähnlichem Geruch.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 44. — Vgl. auch Milleman, Americ. Journ. Pharm. **38** (1866), 495.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 49.

818. Poleiöl.

Oleum Menthae Pulegii. — Essence de Pouliot. — Oil of European Pennyroyal.

Herkunft. Das Poleiöl des Handels wird in Spanien in den Provinzen Huelva und Cadiz, in Südfrankreich, Algerien und neuerdings auch in der asiatischen Türkei aus dem frischen Kraut von *Mentha Pulegium* L. (*Pulegium vulgare* Mill.) destilliert. Hierzu wird wohl meist das wildwachsende Kraut der besonders in feuchten Sommern im ganzen Mittelmeergebiet gut gedeihenden Pflanze, die sich übrigens auch in Südamerika (Chile) eingebürgert hat, verwendet. Anbauversuche mit der Pflanze hat man vor einiger Zeit in Sizilien gemacht[1]), ob mit Erfolg, ist nicht bekannt geworden.

Eigenschaften. Poleiöl hat eine gelbe bis rötlichgelbe Farbe, manchmal mit bläulichem oder grünlichem Schein und einen starken, aromatischen, minzartigen Geruch. $d_{15°}$ 0,930 bis 0,950; $\alpha_D + 15$ bis $+ 25°$, bei niedrigerer Drehung ist der Pulegongehalt fast stets ungenügend; $n_{D20°}$ 1,483 bis 1,486; Pulegongehalt (bestimmt nach der in Bd. I, S. 604 beschriebenen Sulfitmethode) etwa 80 % und darüber (bis 94 %); löslich in 4 bis 7 Vol. 60 %igen Alkohols u. m. und in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m., bei algerischen Ölen zeigen die verdünnten Lösungen vereinzelt eine leichte, durch ein Paraffin hervorgerufene Opalescenz.

Zusammensetzung. Poleiöl siedet sehr einheitlich. Bis 212° gehen nur etwa 5 % über, die Hauptmenge — etwa 80 % — destilliert zwischen 212 und 216° und besteht vornehmlich aus einem Keton $C_{10}H_{16}O$, das von E. Beckmann und M. Pleissner[2]) den Namen Pulegon erhielt. Eigenschaften und Verbindungen dieses Körpers, der im reinen Zustand bei 221 bis 222° siedet, sind in Bd. I, auf Seite 461 ff. ausführlich beschrieben.

Weitere Bestandteile des Öls sind von L. Tétry[3]) ermittelt worden. Aus der niedrigst siedenden, mehrfach über Natrium destillierten, stark linksdrehenden Fraktion vom Sdp. 170 bis

[1]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861; Chemist and Druggist 67 (1905), 970.

[2]) Liebigs Annalen 262 (1891), 1.

[3]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 186.

173° wurde ein bei 106 bis 109° schmelzendes Bromid, wahrscheinlich ein Gemenge von l-Limonen- und Dipententetrabromid, erhalten. Ein Nitrosochlorid vom Smp. 133° konnte nicht identifiziert werden. Von sauerstoffhaltigen Körpern wurden gefunden: Menthol (etwa 10 % der Pulegonfraktion ausmachend; Menthylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°) und Menthon (Semicarbazon, Smp. 184°).

Die hochsiedenden Anteile enthalten eine tiefblau gefärbte Substanz (Azulen?)[1].

Ein von R. Kane[2]) untersuchtes Poleiöl kann kein reines Öl gewesen sein, ebensowenig kann die Fraktion vom Sdp. 183 bis 185°, deren Analysen auf $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ stimmten, aus Pulegon bestanden haben.

Nach einer Angabe von A. Butlerow[3]) wird russisches Poleiöl aus dem Kraut von *Pulegium micranthum* Claus[4]), einer in den Steppen des südlichen Rußlands, besonders bei Sarepta und Astrachan wachsenden Pflanze, gewonnen. Es hat das spez. Gewicht 0,934. Bei 202° beginnt es zu destillieren und siedet im wesentlichen bei 227°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$ und es ist daher wahrscheinlich, daß es ebenfalls in der Hauptsache aus Pulegon besteht.

Verfälschung. Das gewöhnlichste Verfälschungsmittel ist Terpentinöl. An zwei Ölen ist von Schimmel & Co.[5]) ein Zusatz von Eucalyptusöl beobachtet worden, der deshalb sehr gefährlich ist, weil er durch den Geruch nicht erkannt wird und weil er spez. Gewicht und Löslichkeit nur wenig verändert. Der Pulegongehalt dieser Öle betrug aber nur 25 bis 30 % (statt etwa 80 %); Cineol, das im reinen Poleiöl vollständig fehlt, wurde durch die Resorcinverbindung abgeschieden.

---

[1]) Beobachtung von Schimmel & Co.

[2]) Liebigs Annalen **32** (1839), 286. — Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838), 160.

[3]) Jahresber. d. Chem. **1854**, 594; Pharmazeut. Zentralbl. **1854**, 359.

[4]) Nach dem Index Kewensis ist *Pulegium micranthum* Claus = *Mentha Pulegium* L. L. Briquet (Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien) unterscheidet eine in Südrußland vorkommende Varietät, die er als *Mentha Pulegium* L. subspec. *micranthum* (Fisch.) Briq. bezeichnet.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 104.

819. Pfefferminzöl.

Oleum Menthae Piperitae. — Essence de Menthe Poivrée. — Oil of Peppermint.

ALLGEMEINES.

Herkunft. Die Frage nach der botanischen Abstammung der Pfefferminzpflanze und ihrer Beziehung zu andern *Mentha*-Arten, eine der schwierigsten der systematischen Botanik, ist erst in neuerer Zeit gelöst worden. Noch im Jahre 1891 bezeichnete F. A. Flückiger[1]) als Pfefferminzpflanze eine Pflanze der Gattung *Mentha,* die im hohen Grade befähigt ist, Menthol zu erzeugen. Jetzt weiß man, daß die die Pfefferminzöle Europas und Nordamerikas liefernde Pflanze keine eigentliche Art, sondern ein aus der Kreuzung von *Mentha viridis* mit *M. aquatica* hervorgegangener Bastard ist, den man als *Mentha piperita* (L. p. p.) Huds. var. *officinalis* Sole bezeichnet und von dem es wieder verschiedene Gruppen, Unterarten und Formen gibt, die zur Ölgewinnung gebaut werden. Sie sind bei der Beschreibung der einzelnen, in den verschiedenen Ländern destillierten Öle näher bezeichnet[2]). Als Stammpflanze der japanischen Pfefferminze ist *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briquet anzusehen.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze ist bei der Beschreibung des amerikanischen (S. 555) und des japanischen (S. 567) Öls ausführlich besprochen worden. Es sollen an dieser Stelle nur einige Beobachtungen und Erfahrungen aufgeführt werden, die zu weiteren Studien Anregung geben mögen.

Zunächst sind die eingehenden Versuche zu erwähnen, die H. Thoms mit japanischen Pflanzen im botanischen Garten des pharmazeutischen Instituts zu Dahlem ausgeführt[3]) hat, und die dann auch auf Deutsch-Südwest- und Ost-Afrika ausgedehnt worden sind.

---

[1]) F. A. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. III. Aufl. Berlin 1891, S. 723.

[2]) Die sehr verwickelten botanischen Verhältnisse sind übersichtlich dargelegt in A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 921 ff.

[3]) Arbeiten a. d. pharm. Institut der Universität Berlin **8** (1910), 93; **9** (1911), 47; **10** (1912), 75; **11** (1913), 57. — Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 424. — Apotheker Ztg. **26** (1911), 686; **28** (1913), 671.

Thoms hatte im Frühjahr 1909 von einem Pflanzer in Yamagata-Ken (Japan) ein Kistchen mit Setzlingen von japanischen Pfefferminzpflanzen bekommen. Der Transport mit der sibirischen Bahn dauerte nur etwa 3 Wochen, dennoch traf ein großer Teil der Setzlinge in verfaultem Zustand ein. Im April 1909 wurden die noch brauchbaren Wurzeln in den leichten Lehmboden Dahlems gelegt und im Laufe des Sommers hatten sie sich teilweise zu bis $^3/_4$ m hohen, blühenden Exemplaren entwickelt. Im August konnte schon ein Destillationsversuch gemacht werden, wobei sich zeigte, daß das Dahlemer Öl mit dem japanischen völlig identisch war.

Die botanische Untersuchung der *Mentha*-Art wurde von Briquet in Genf übernommen, der sie als *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. bestimmte[1]).

Im Sommer 1910 wurden die Destillationsversuche mit einer größeren Menge Material wiederholt; die erste Destillation fand Ende Juli statt, und es wurden 0,087 bis 0,091 % ätherisches Öl aus den frischen Pflanzen gewonnen, was einer Ausbeute von 0,524 bis 0,535 %, berechnet auf das Trockenmaterial, entspricht. Nach den in Japan gemachten Erfahrungen zu urteilen, wäre von der Augusternte, die kurz vor Eintritt der Blüte stattfand, eine größere Ausbeute zu erwarten gewesen. Daß sie im Gegenteil kleiner war (es wurden aus frischem Kraut nur 0,076 % Öl = 0,455 %, auf trocknes Kraut berechnet, erhalten), ist dem Auftreten eines Rostpilzes zuzuschreiben. Dieser Rostpilz, *Puccinia Menthae* Pers., ist in jenem Sommer auch anderswo in Deutschland beobachtet worden. Auf die qualitative Zusammensetzung des Öls scheint der Pilz keinen Einfluß ausgeübt zu haben. Daß dies aber doch der Fall sein kann, geht aus einer Privatmitteilung von Dr. Sonder, der sich seit Jahren in Bad Oldesloe mit Pfefferminzkultur beschäftigt, an Professor Thoms hervor. Dort waren 4000 seiner Setzlinge von *Puccinia Menthae* befallen, sodaß die Pflanzen nicht geerntet wurden, weil sie mißfarbig waren und einen der *Mentha crispa* ähnlichen, fast stinkigen Geruch angenommen hatten. Eigentümlicherweise war *Mentha aquatica*, die in der Nähe in großer Menge wuchs, nicht von dem Pilz befallen worden.

---

[1]) Vgl. hierzu E. M. Holmes, Perfum. Record 4 (1913), 32.

Mit den Stecklingen hatte Thoms auch ein von dem obenerwähnten japanischen Pflanzer selbst destilliertes Öl erhalten, dessen Eigenschaften mit denen des deutschen Öls in nachstehender Tabelle angegeben sind:

	Japanisches Öl	Dahlemer Öl (erste und zweite Ernte)
d	0,8998 (21°)	0,8976 (23°)
$\alpha_{D21°}$	— 36,75°	— 31,85°
Erstp.	+ 10 bis + 10,5°	+ 8°
S. Z.	4,42	2,28
E. Z.	22,4	16,2
Estermenthol	6,23 %	4,5 %
Gesamtmenthol . . .	73 %	73,4 bis 73,7 %
Freies Menthol . . .	66,7 %	68,9 bis 69 %

Auch im Sommer 1911 wurde wieder Pfefferminzöl aus den japanischen Pflanzen destilliert; die Ausbeute betrug 0,893 %, auf wasserfreie Droge berechnet. Außerdem waren von den japanischen Pfefferminzpflanzen Stecklinge nach Süddeutschland, Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika abgegeben worden. Besonders die letzteren waren ausgezeichnet gediehen. Aus nach Berlin geschicktem trocknem Kraut erhielt Thoms 0,862 % Öl, berechnet auf wasserfreie Droge.

Die nachstehende Tabelle gibt sowohl die Eigenschaften des südafrikanischen Öls, wie die des Dahlemer und eines in Japan destillierten Öls wieder. Auffällig ist der hohe Mentholgehalt des afrikanischen Produktes (84,83 %).

	I Älteres japanisches Öl (in Japan destilliert)	II Öl aus deutsch-südwestafrikanischem Kraut	III Öl aus in Dahlem kultiviertem Kraut (Sommer 1911)
d	0,9043 (18°)	0,9032 (22°)	0,8954 (22°)
α_D	— 36,25° (23°)	— 35° (24°)	— 34,75° (25,5°)
Erstp.	nicht bestimmbar	+ 20 bis 20,5°	+ 14,5°
S. Z.	4,05	2,99	4,01
E. Z.	27,73	4,68	12,744
Estermenthol . .	7,74 %	1,302 %	3,546 %
Freies Menthol . .	72,77 %	83,528 %	75,271 %
Gesamtmenthol . .	80,51 %	84,830 %	78,817 %

Eine spätere Mitteilung besagt, daß Setzlinge, die Ende April 1912 auf einem Lehmboden Dahlems ausgepflanzt waren, sich dort anfangs sehr gut entwickelten; sie litten aber dann

unter der Dürre des Frühjahrs 1912 und mußten oft und reichlich künstlich bewässert werden. Der erste Schnitt vor der Blüte erfolgte am 17. Juli 1912. Aus 15,8 kg lufttrocknem Kraut wurden 0,74 % Öl gewonnen. Der zweite Schnitt erfolgte am 10. August: 19,7 kg lufttrocknes Kraut lieferten 123 g = 0,624 % Öl.

Die Konstanten des Öls aus Kraut vom ersten (I) und zweiten (II) Schnitt waren:

I. d_{18° 0,8987, α_{D20° — 35,22°, Erstp. + 13,5°, Estermenthol 3,78 %, freies Menthol 75,20 %, Gesamtmenthol 78,98 %.

II. d_{16° 0,9030, α_D — 35,29°, Erstp. + 14,75°, Estermenthol 3,56 %, freies Menthol 75,65 %, Gesamtmenthol 79,21 %.

Von der Kolonialschule in Witzenhausen wurden dem Dahlemer Institut am 20. August 1912 4,1 kg frisches Kraut der dort aus Dahlemer Setzlingen kultivierten *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. zur Prüfung übersandt. Beim Trocknen verblieben 950 g, die bei der Destillation 8,7 g = 0,92 % ätherisches Öl lieferten von den Eigenschaften: d_{15° 0,9042, α_{D20° — 35,295°, Estermenthol 6,99 %, freies Menthol 74,16 %, Gesamtmenthol 81,25 %, Erstp. + 14,5°.

Endlich berichtet Thoms über eine aus Deutsch-Südwestafrika eingetroffene Sendung der in Okahandja kultivierten japanischen Pfefferminze. Es war eine stengelreiche Ware. Aus 45,3 kg Blättern wurden 555 g = 1,225 %, aus 24,3 kg Stengeln 48,2 g = 0,2 % Öl erhalten. Das Blätteröl wies folgende Daten auf: d_{20° 0,9042, α_{D20° — 35,29°, Estermenthol 2,31 %, freies Menthol 83,01 %, Gesamtmenthol 85,32 %, Erstp. + 20,75°.

Für das aus Stengeln erhaltene Destillat wurden ermittelt: d_{20° 0,9001, α_{D20° — 35,3°, Estermenthol 1,71 %, freies Menthol 82,93 %, Gesamtmenthol 84,64 %, Erstp. + 21°.

Durch Ausfrieren und Abnutschen konnten aus dem afrikanischen Öl 57,5 % Rohmenthol in kristallinischer Form abgeschieden werden.

Über den bereits obenerwähnten Pilz *Puccinia Menthae*, unter dem auch die englischen und amerikanischen Kulturen stark zu leiden haben, hat W. Himmelbaur[1]) interessante

---

[1]) Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich 1914, Heft 3/4.

Beobachtungen gemacht. Es handelte sich um Setzlinge von *Mentha piperita* (L. ex parte) Huds. var. *officinale* Sole, die in einem Versuchsgarten in Prag auf einer langen und schmalen Rabatte gewachsen waren. Der Standort war insofern ungünstig, als er auf der einen Seite nur 1,5 m von einer hohen Mauer entfernt lag und auf der andern Seite von einem Baum beschattet war. Außerdem war die ganze Anlage in der Nähe von bewohnten Gebäuden. Ein andrer Vegetationsversuch fand in Korneuburg statt, wo *Mentha arvensis* f. *piperascens* Mal. (= *canadensis* f. *piperascens* Briq.) gepflanzt war. Die Parzellen lagen zwar vollkommen unbeschattet da, aber in unmittelbarer Nähe einer Gasfabrik. Auch war die Lage im allgemeinen trocken und sehr den Winden ausgesetzt. Anfang August zeigte sich infolge der ungünstigen Lebensbedingungen eine Schwächung der Kulturen. In Prag traten vermutlich Rauchschäden und später Befall von *Puccinia Menthae,* in Korneuburg dagegen zuerst der *Puccinia*-Befall und darauf Rauchschäden auf. An der Hand von zahlreichen Abbildungen beschreibt Himmelbaur den Fortschritt der Erkrankung. Gegenüber gesunden *Mentha*-Pflanzen fiel es auf, daß die Blätter durchweg Tröpfchen einer gelben Substanz und viel Kristalle führten. Die Tröpfchen bestanden aus fettem Öl, die Kristalle vermutlich aus dem hauptsächlich in Rutaceen vorhandenen Glucosid Hesperidin. Diese beiden Stoffe kommen normalerweise nicht in so großer Menge bei *Mentha* vor.

Bei den hier beschriebenen Schädigungen wird als Erstes sichtlich die Tätigkeit des Chlorophyllapparates herabgesetzt. Als weiteres sichtbares Zeichen dieser tiefgehenden Störung treten dann im Übermaß Substanzen auf, wie Hesperidin oder fettes Öl. Das Hesperidin ist als Schlacke des Stoffwechsels zu betrachten, es wird in ihn nie wieder einbezogen. Auf diese Weise sinkt die Widerstandskraft gegen Rauchschädigung und gleichzeitig werden alle Abwehrstoffe gegen Pilze betroffen, sodaß ein Pilzbefall leicht eintreten kann. Schnell vorübergehender Rauch schadet gesunden Pflanzen nicht.

Wie der Autor ganz richtig bemerkt, ist die Pfefferminzpflanze ziemlich wählerisch in bezug auf Lage und Bodenbeschaffenheit. Sie verlangt mäßig feuchte und dabei helle, sonnige und windstille Lage.

Als bestes Mittel gegen den Minzenrost empfiehlt B. Pater[1]), der in Klausenburg Kulturversuche mit Pfefferminze ausgeführt hat, die Pflanzen zeitiger zu schneiden und nicht damit zu warten, bis die Blüten erscheinen. Zwar meint man im allgemeinen, daß die Pflanze zur Zeit der Blüte am meisten flüchtiges Öl enthält; man muß aber berücksichtigen, daß die von Rost befallenen Blätter ungefähr wertlos sind. Der Rost verbreitet sich anscheinend vom Boden ausgehend, denn die unteren Blätter zeigen die Krankheit zuerst und von da aus breitet sie sich nach oben aus.

Pater hat auch Pflanzen angebaut, die aus der Kultur des Pfarrers Josef Agnelli in Csári stammten und die er als *Mentha piperita* var. *Agnelliana* bezeichnet. Das Trocknen des Pfefferminzkrauts wurde sowohl auf natürlichem wie auch auf künstlichem Wege in einer heizbaren Hopfendarre ausgeführt. Die auf natürlichem Wege getrockneten Pfefferminzpflanzen enthielten 0,7024 und die auf künstlichem Wege getrockneten Pflanzen 0,8844 % Öl. Im Frühjahr 1908 gepflanzte Pfefferminze war 1912 schon sehr schwach und entartet, sodaß sie kaum brauchbar war. Der Boden war übrigens von vornherein mager und ausgenützt, worauf vielleicht der Mißerfolg des Düngungsversuchs zurückzuführen ist.

Um einen Hektar zu bepflanzen, sind nach Pater etwa 80000 Setzlinge nötig.

Daß die japanische Pfefferminzpflanze in Ungarn sehr gut gedeiht, geht aus einer Mitteilung von K. Irk[2]) hervor. Setzlinge von *Mentha canadensis* var. *piperascens*, die er 1911 aus Berlin-Dahlem erhielt, wurden mit gutem Erfolg vermehrt. Das 1913 geerntete Öl von aus Setzlingen gezogenem Kraut hatte die Eigenschaften: $d_{4°}^{25°}$ 0,8968, $n_{D25°}$ 1,4606, E. Z. 19,6, Estermenthol 5,54 %, freies Menthol 75,58 %, Gesamtmenthol 81,12 %. Das aus Samen gezogene Kraut lieferte ein Öl, das α_D —34,14° zeigte und 76,01 % Gesamtmenthol enthielt. Wie ersichtlich, enthalten die aus Samen gewachsenen Pflanzen weniger Menthol als die aus Stecklingen.

---

[1]) Die Heilpflanzenversuchsanstalt der landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

[2]) Pharm. Zentralh. 55 (1914), 459.

Nach den Untersuchungen von F. Pilz[1]) scheint die Pfefferminze ein großes Kalibedürfnis zu haben, hinsichtlich der Phosphorsäure aber weniger anspruchsvoll zu sein. Die Blätter sind reicher an Kalk, Phosphorsäure und Stickstoff als die Stengel, während in Blättern und Stengeln nahezu gleiche Mengen Natron und Kali enthalten sind.

Produktion und Handel. Der erzeugten Menge nach gruppieren sich die Pfefferminzöl erzeugenden Länder wie folgt:

Japan. Die Pfefferminzölproduktion hatte ihren Sitz ursprünglich nur in der Gegend von Yonezawa, hat sich jedoch in den letzten Jahrzehnten auch im Bezirk Bingo Bitschiu — beide auf Hondo — und auf der am nördlichsten gelegenen Insel Hokkaido (Yezo) eingebürgert. Die Produktionsbezirke sind auf der Karte im II. Band, S. 486, zu ersehen; die in den einzelnen Bezirken — soweit sie unter Pfefferminzkultur stehen, sind die Bezirke koloriert — im Jahre 1909 schätzungsweise gewonnenen Ölmengen waren:

Bezirk		Menge
A (Jamato)		100 Kin[2])
B (Bingo Bitschiu und Bizen)		8500 "
C (Sanuki)		200 "
E (Ischikari, Teschio und Tokachi)	(Hokkaido)	20000 "
H (Kitami)	(Hokkaido)	80000 "
N (Schinano)		300 "
Y (Uzen)		500 "
		109600 Kin
		= rund 65900 kg.

Einzelheiten über Anbaufläche und Ertrag in den einzelnen Bezirken bis 1904 bringt eine Abhandlung von Naojiro Inouye[3]) über „Japanische Pfefferminze".

Die erzeugte Ölmenge ist in den letzten Jahren ganz unverhältnismäßig gestiegen und betrug nach den japanischen Schätzungen im Jahre 1913 850000 Kin, gegenüber 135000 Kin im Jahre 1909. Hand in Hand mit der Ertragssteigerung ging die Ausfuhr in die Höhe. Über Produktion, Preise und Ausfuhr geben nachfolgende Zahlen Auskunft.

---

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **15** (1912), 575; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 743.

[2]) 1 Kin = 601 g.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 205.

Japanisches Öl.

Produktionswerte für Menthol und Öl.

1901 . . .	1 732 983 Yen[1])	1907 . . .	1 322 772 Yen
1902 . . .	772 104 „	1908 . . .	633 998 „
1903 . . .	1 119 403 „	1909 . . .	1 340 480 „
1904 . . .	2 308 269 „	1910 . . .	1 679 851 „
1905 . . .	2 183 231 „	1911 . . .	2 870 882 „
1906 . . .	2 305 076 „		

###Ernteschätzungen (ungefähre Angaben vor (v.) und nach (n.) der Ernte).

1903	200 000 Cätties[2]) Öl	1909 v.	110 000 Kin Öl
1904	500 000 Kin „	1909 n.	135 000 „ „
1906 v.	255 000 „ „	1910 v.	210 000 „ „
1906 n.	195 000 „ „	1910 n.	184 000 „ „
1907 v.	260 000 „ „	1911 v.	200 000 „ „
1907 n.	200 000 „ „	1911 n.	264 000 „ „
1908 v.	170 000 „ „	1912 v.	470 000 „ „
		1913 n.	850 000 „ „

Vergleichsweiser Ertrag der drei Schnitte eines Bezirks.

	1905	1906
I. Schnitt	20 000	6 000 Kin Öl
II. „	70 000	40 000 „ „
III. „	50 000	35 000 „ „

Ungefähre Preise in Schilling pro Pfd. engl.

		Öl, entmentholisiert	Menthol
Dezember	1899	4/5	10/3
Juli	1902	3/3	—
Januar	1903	13/-	—
Juli	1903	—	22/-
September	1903	5/- bis 5/9	18/-
November	1903	—	15/-
Dezember	1903	4/-	9/-
November	1906	6/3	10/-
Sommer	1907	—	8/-
März	1908	4/2	6/-
Dezember	1909	5/10	9/-
März	1910	5/1	8/3
September	1910	6/-	9/8
April	1911	7/6	16/6
Dezember	1912	—	30/-[3])
April	1913	—	—
Dezember	1913	4/-[4])	9/-[5])

[1]) 1 Yen = 2.09 M.
[2]) 1 Cätty = 605 g.
[3]) Umgerechnet aus 20 Yen pro Kin.
[4]) „ „ 2,75 „ „ „
[5]) „ „ 6 „ „ „

Ausfuhr.	Menthol Kin	Yen		Öl Kin	Yen
1880 . . .	—	—		3726	5232
1881 . . .	—	—		6928	10258
1882 . . .	—	—		9940	14671
1883 . . .	—	—		7166	13085
1884 . . .	—	—		9017	25781
1885 . . .	—	—		15362	45541
1886 . . .	81018	43189		60997	63207
1887 . . .	22369	25618		86423	76527
1888 . . .	13910	17657		31982	33102
1889 . . .	18221	30755		36894	46310
1890 . . .	27219	71433		29362	42883
1891 . . .	16931	49660		28079	39656
1892 . . .	16689	56232		18632	38207
1893 . . .	12028	54867		31802	121687
1894 . . .	21135	143108		57807	242679
1895 . . .	30826	197411		31911	112911
1896 . . .	60000	318657		84054	234213
1897 . . .	30700	124750		26800	55959
1898 . . .	25500	116202		19800	52043
1899 . . .	45600	190424		30605	73123
1900 . . .	30485	172501		20836	50971
1901 . . .	65394	437051		55670	108237
1902 . . .	54332	463719		59202	164847
1903 . . .	76851	804401	höchster Preisstand	77024	277617
1904 . . .	144148	1090724		174769	558949
1905 . . .	167067	797642		173906	491591
1906 . . .	95549	517215		121138	371478
1907 . . .	—	337865		—	292706
1908 . . .	55406	263937		103906	199925
1909 . . .	102411	490525		151801	466657
1910 . . .	—	648857		—	—
1911 . . .	114371[1])	963220		171900[2])	624800[3])
1912 . . .	133600[2])	1589729		185700[4])	694700[4])

Hauptausfuhrplätze für Pfefferminzöl und Menthol sind Yokohama und Kobe.

Zum Hauptmarkt für japanisches Pfefferminzöl in Europa hat sich infolge der vorzüglichen Dampferverbindungen Hamburg emporgeschwungen; erst in zweiter und dritter Linie kommen

[1]) 151538 Pfd. engl. i. W. v. 98300 £. | Dipl. and Cons. Rep., London,
[2]) 227800 Pfd. engl. i. W. v. 63860 £. | No. 5151 (1913), 13.
[3]) 177000 Pfd. engl. i. W. v. 162300 £. | Dipl. and Cons. Rep., London,
[4]) 246000 Pfd. engl. i. W. v. 71000 £. | No. 5161 (1913), 45.

mit gewaltigen Abständen London und New York. Die in Hamburg eingeführten Pfefferminzölmengen waren:

Einfuhr
in Hamburg auf dem Seewege nach den „Tabellarischen Übersichten des Hamburger Handels“ im Handelsstatistischen Amt.

Pfefferminzöl.

von	1910	1910 Wert	1911	1911 Wert
Japan	58 440 kg	719 410.— ℳ	61 070 kg	798 350.— ℳ
Vereinigten Staaten	27 740 „	687 460.— „	24 690 „	671 150.— „
China	3 060 „	27 520.— „	7 210 „	51 340.— „
Großbritannien . .	9 370 „	173 790.— „	10 900 „	241 020.— „
Frankreich . . .	600 „	6 260.— „	430 „	4 920.— „
Übrige Einfuhr . .	80 „	1 850.— „	170 „	2 750.— „
	99 290 kg	1 616 290.— ℳ	104 470 kg	1 769 530.— ℳ

von	1912	1912 Wert	1913	1913 Wert
Japan	60 750 kg	869 610.— ℳ	78 810 kg	1 122 150.— ℳ
Hongkong . . .	4 340 „	57 930.— „	1 100 „	15 500.— „
Vereinigten Staaten	16 010 „	546 050.— „	20 180 „	631 610.— „
Großbritannien . .	7 910 „	203 160.— „	14 110 „	297 840.— „
Rußland	1 260 „	35 000.— „	210 „	5 530.— „
	92 270 kg¹)	172 290.— ℳ¹)	115 750 kg¹)	2 087 300.— ℳ¹)

Menthol.

von	1910	1910 Wert	1911	1911 Wert
Japan	38 220 kg	673 870.— ℳ	47 500 kg	1 220 910.— ℳ
Vereinigten Staaten	90 „	1 900.— „	1 040 „	43 180.— „
China	—	—	310 „	4 100.— „
Singapore . . .	140 „	1 600.— „	—	—
Großbritannien . .	5 380 „	92 180.— „	2 610 „	61 990.— „
Frankreich . . .	—	—	760 „	15 400.— „
	43 830 kg	769 550.— ℳ	52 200 kg	1 345 580.— ℳ

von	1912	1912 Wert	1913	1913 Wert
Japan	48 520 kg	1 955 500.— ℳ	69 310 kg	3 146 780.— ℳ
Hongkong . . .	500 „	15 000.— „	—	—
Vereinigten Staaten	—	—	530 „	24 210.— „
Großbritannien . .	1 150 „	54 010.— „	2 570 „	106 220.— „
Bremen	200 „	7 300.— „	1 370 „	38 300.— „
	50 790 kg¹)	2 034 300.— ℳ¹)	73 810 kg¹)	3 317 100.— ℳ¹)

¹) Diese Zahlen für 1912 und 1913 sind als Gesamt-Einfuhr zu betrachten; die kleinen Differenzen beim Zusammenzählen rühren daher, daß nicht nennenswerte Zufuhren aus andern Ländern in die Tabellen nicht aufgenommen worden sind.

Nordamerika. Die Produktion hat ihren Hauptsitz in den Staaten Michigan und Indiana. Während früher der Staat New York den Markt beherrschte, wo namentlich das in Wayne County mit dem Hauptmarkt Lyons produzierte Öl den Vorzug vor dem „Western Oil" von Michigan genoß, ist der Pfefferminzanbau dort in den letzten 5 Jahren fast gänzlich aufgegeben worden, und die Pfefferminzölindustrie hat im Staat New York praktisch zu existieren aufgehört. Trotzdem findet man in den Marktberichten auch in allerletzter Zeit Notierungen für „Wayne Co. Pfefferminzöl".

Die ältesten und bekanntesten amerikanischen Handelsmarken sind die von „H. G. Hotchkiss" (HGH.), unter der unr rohes, naturelles Öl versandt wird, und „F. S. & Co.", unter der seit dem Jahre 1872 rektifiziertes amerikanisches Pfefferminzöl in den Handel gebracht wird. Große Mengen rohen amerikanischen Öls gelangen in Blechkannen („tins" oder „cans" genannt) in den Handel. Eine sehr bekannte Marke ist die von A. M. Todd. Die Hauptumsätze in amerikanischem Pfefferminzöl werden von New Yorker Großhändlern gemacht, die zum Teil in den Destillationsbezirken ihre ständigen Einkäufer haben.

Anbaufläche in Michigan:

	1900	1901	1902
Fläche . . .	2112	2782	6410 Acres[1])
Ölertrag . .	47628	63718	82420 Pfd. engl.[2])
Auf den Acre	22,5	23,9	12,8 „ „

Anbaufläche:	1905		1906		1907	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	933	23325	416	17800	646	13265
Michigan	7375	184375	7316	9200	6490	110330
Indiana	1000	25000	1169	12500	1111	36633

Anbaufläche:	1908		1909		1910	
	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	Acres	geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	380	6735	279	5675	56	692
Michigan	8339	—	7498	—	7130	—
Indiana	1118	—	2537	—	3546	—

[1]) 1 Acre = 40,4 Ar.
[2]) 1 Pfd. engl. = 453,6 g.

Anbaufläche:	1911 Acres	1911 geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	1912 Acres	1912 geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	1913 Acres	1913 geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	20	307	—	—	—	—
Michigan	7392	—	8600	—	8393	—
Indiana	3983	—	4596	—	6518	—

Anbaufläche:	1914 Acres	1914 geschätzter Ölertrag Pfd. engl.	1915 Acres	1915 geschätzter Ölertrag Pfd. engl.
Wayne Co., New York	—	—	—	—
Michigan	8 921	550 000 bis	10 434	?
Indiana	10 090	600 000	12 158	?

Ertrag an Öl (geschätzt) in Pfd. engl.

1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911
232 700	122 330	160 228	—	—	200 000	240 000

Produktion nach dem amtlichen Censusbericht für 1909.

Fiskaljahr[1])	1899/1900	1904/05
Pfefferminzöl	202 550 Pfd. i. W. v. 188 509 $	130 022 Pfd. i. W. v. 470 037 $

Fiskaljahr[1])	1909/10			
Pfefferminzöl	305 781 Pfd.	i. W. v.	519 079 $	
davon roh	269 081 „	„	450 981 „	(rund 88 %)
„ raffiniert	36 700 „	„	68 098 „	(„ 12 %)
„ aus Michigan . .	227 521 „	„	382 613 „	(„ 75 %)
„ „ andern Staaten	78 260 „	„	136 466 „	(„ 25 %)

Ungefähre Preise für das Pfd. engl.

Oktober 1890 . . .	2.50 $		Oktober 1901 . . .	1.30 $
„ 1891 . . .	2.70 „		„ 1902 . . .	2.— „
„ 1892 . . .	3.— „		März 1903 . . .	5.— „
„ 1893 . . .	2.80 „		Oktober 1903 . . .	3.— „
„ 1894 . . .	2.20 „		„ 1905 . . .	2.50 „
„ 1895 . . .	2.— „		„ 1906 . . .	3.— „
„ 1896 . . .	1.70 „		April 1908 . . .	2.— „
„ 1897 . . .	1.80 „		Oktober 1910 . . .	2.— „
„ 1898 . . .	1.— „		April 1911 . . .	3.— „
„ 1899 . . .	0.80 „		1912 erst steigend, dann fallend	
„ 1900 . . .	0.90 „		Oktober 1913 . . .	3.50 $

[1]) Das Fiskaljahr läuft vom 1. Juli bis 30. Juni.

Ausfuhr.

1892/93 . . .	54987 $	1898/99 . . .	145375 $
1893/94 . . .	99629 „	1899/00 . . .	117462 „
1894/95 . . .	80225 „	1900/01 . . .	89558 „
1895/96 . . .	87633 „	1901/02 . . .	60166 „
1896/97 . . .	85290 „	1902/03 . . .	—
1897/98 . . .	162492 „		

			davon nach Deutschland	
1903/04 . . .	—	—		
1904/05 . . .	36953 Pfd. i. W. v.	135060 $	27210 Pfd. i. W. v.	102694 $
1905/06 . . .	74151 „ „	206261 „	35855 „ „	99464 „
1906/07 . . .	147722 „ „	499082 „	61785 „ „	209967 „
1907/08 . . .	141617 „ „	357555 „	58532 „ „	156987 „
1908/09 . . .	161811 „ „	288318 „	57310 „ „	118023 „
1909/10 . . .	—	215845 „	—	—
1910/11 . . .	—	269034 „	—	—
1911/12 . . .	—	422631 „	—	—
1912/13 . . .	—	395551 „	—	—
1913 II. Halbjahr	—	249060 „	—	—

England. Statistische Aufzeichnungen über die Ölernte existieren nicht. Über die Hauptorte der Destillation, Größe der Anbauflächen und Schätzung der Erträge siehe S. 578. Einige Angaben über die Preisentwicklung des englischen Öls, das im Handel gewöhnlich als Mitchamöl bezeichnet wird, mögen folgen:

	Preise des Rohöls sh. pro Pfd. engl.	des rektifizierten Öls ℳ pro kg
April 1900 . . .	—	61,50
Herbst 1902 . . .	26/- bis 30/-	64.— bis 70.—
„ 1903 . . .	32/-	76.—
„ 1906 . . .	34/-	—
„ 1907 . . .	34/- bis 36/-	80.—
„ 1908 . . .	31/-	—
„ 1909 . . .	30/- bis 31/-	—
„ 1910 . . .	27/-	—
„ 1911 . . .	34/- bis 35/-	80.—
„ 1912 . . .	30/- bis 32/-	—
„ 1913 . . .	31/- bis 32/-	—

In Frankreich und in Italien nimmt der Pfefferminzanbau, besonders von Mitcham-Pflanzen, von Jahr zu Jahr zu, und in letzterem Lande hat sogar eine Ölausfuhr begonnen, während die Ölerzeugung bis vor wenigen Jahren nur ausreichte, um den eigenen Bedarf der betr. Länder zu decken, wo das Öl durch

verhältnismäßig sehr hohe Eingangszölle geschützt ist. So soll Italien im Jahre 1913 ausgeführt haben 22295 dz Öl im Werte von 1092455 Lire. Die Industrie hat ihren Sitz ausschließlich in dem Département des Alpes-Maritimes, bezw. in den Provinzen Turin und Piemont.

In Deutschland ist die Erzeugung von Pfefferminzöl in den letzten Jahrzehnten bedeutend zurückgegangen und hat in Thüringen so gut wie ganz aufgehört. Aus den für Medizinalzwecke nicht geeigneten Abfällen des in Cölleda, Ringleben und andern thüringischen Ortschaften gebauten Krautes wird ein meist minderwertiges Öl gewonnen. Dagegen sind in der Nähe von Leipzig Pfefferminzkulturen in größerem Maßstab angelegt worden; eine mit modernen Apparaten versehene Destillationsanlage, mitten in den Feldern gelegen, liefert ein durch besondere Reinigungsverfahren verfeinertes Öl von besonderer Güte. Die Jahreserzeugung hat bisher 600 kg nicht überschritten. Ebenso gehört das in Gnadenfrei in Schlesien in beschränktem Maße destillierte Pfefferminzöl zu den besten Ölen.

Eigenschaften. Wie bereits erwähnt, sind die Pfefferminzöl liefernden Pflanzen der verschiedenen Weltteile nicht eine einzige botanische Art, Varietät oder Form; es ist daher erklärlich, daß die einzelnen Pfefferminzölsorten in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung große Abweichungen zeigen. Für die praktische Verwendung sind Geruch und Geschmack maßgebend, Eigenschaften, an denen geübte Kenner im stande sind, die hauptsächlichsten Handelssorten voneinander zu unterscheiden, was wegen der großen Preisdifferenzen von Wichtigkeit ist. Leider ist durch die chemische und physikalische Untersuchung der Ursprung eines Öls nicht immer sicher zu erkennen, unmöglich ist es sogar meist, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Pfefferminzöl ist farblos, gelblich oder grüngelb gefärbt, von angenehmem, erfrischendem Geruch und kühlendem, lange anhaltendem Geschmack. Es ist ziemlich dünnflüssig und wird mit zunehmendem Alter dunkler und dicker.

Öl aus trocknem und aus frischem Kraut. Beträchtliche Unterschiede weisen die Öle auf, je nachdem sie aus frischem oder aus trocknem Kraut (was in der Regel geschieht)

destilliert worden sind. Die Destillation aus frischem Kraut hat zunächst den Nachteil, daß sie viel länger dauert als wenn man trocknes oder abgewelktes Kraut anwendet. Ferner gelangen dabei leicht verharzende Bestandteile in das Öl, die beim vorherigen Trocknen des Krautes durch den Sauerstoff der Luft schnell in nichtflüchtige Harze übergeführt und dadurch unschädlich gemacht werden. Denselben Verharzungsprozess machen auch die fertigen Öle durch, wenn sie aus frischem Kraut destilliert waren, dabei steigt das spezifische Gewicht, und die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol vermindert sich oder wird aufgehoben, wie dies aus Versuchen, die Schimmel & Co.[1]) in Barrême (Südfrankreich) gemacht haben, hervorgeht.

Zwei aus frischem Kraut destillierte Öle wurden einige Wochen nach der Destillation untersucht und verhielten sich zunächst folgendermaßen:

1. d_{15° 0,9184; α_D — 10° 44′; Estermenthol 12,0 %; Gesamtmenthol 50,2 %
2. d_{15° 0,9273; α_D — 10° 56′; „ 14,8 %; „ 54,7 %.

Als die spezifischen Gewichte nach 14 Tagen nochmals bestimmt wurden, konnte eine erhebliche Zunahme der Dichte festgestellt werden. Zwei folgende Beobachtungen nach je 14 Tagen zeigten dann eine weitere Zunahme, so daß sich nachstehendes Bild ergab:

	ursprünglich	nach 14 Tagen	nach 4 Wochen	nach 6 Wochen
Öl 1. d_{15°	0,9184	0,9191	0,9224	0,9292
„ 2. d_{15°	0,9273	0,9291	0,9322	0,9380.

MENTHOLAUSSCHEIDUNG IN DER KÄLTE. Das normale japanische Öl ist so reich an Menthol, daß es selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, mit Öl getränkte Kristallmasse bildet. Gerade bei den feinsten Ölen zeigen sich oft erst bei sehr langem Verweilen im Kältegemisch kristallinische Ausscheidungen, woraus hervorgeht, daß die Menge an kristallisierbarem Menthol nicht für die Güte eines Pfefferminzöls maßgebend ist.

FARBREAKTIONEN. Pfefferminzöl zeigt verschiedene Farbreaktionen, von denen die durch Säuren hervorgerufene die schönste und auffallendste ist. Mischt man im Reagensrohr

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 77.

5 Tropfen Pfefferminzöl mit 1 ccm Eisessig, so tritt nach Verlauf von einigen Stunden eine blaue Färbung ein, die allmählich an Intensität zunimmt und nach etwa 24 Stunden ihr Maximum erreicht; alsdann zeigt die Mischung bei gewissen Ölen im durchfallenden Licht ein tiefes Dunkelblau, während sie im auffallenden Licht prachtvoll kupferfarbig fluoresciert. Bei englischem Öl sind diese Erscheinungen weniger intensiv, oft tritt nur eine hellblaue Färbung mit schwach rötlicher Fluorescenz auf. Japanisches Öl[1]) zeigt diese Reaktion nicht, denn die Mischung bleibt farblos.

Gelindes Erwärmen beschleunigt das Eintreten der Färbung sehr. Man erhält dann aber kein so reines Blau, sondern eine mehr violette Nüance. Zum Gelingen der Reaktion ist der Zutritt der Luft notwendig. Schließt man sie vollständig ab, so ist selbst nach mehreren Tagen keine Färbung wahrzunehmen. Der Vorgang ist deshalb als eine Oxydationserscheinung anzusehen. Sehr schnell wird die Reaktion hervorgerufen, wenn man 2 ccm Öl mit 1 ccm Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure mischt. Hierbei nimmt auch das japanische Öl eine geringe violette Färbung an.

Die Ursache dieser Farbreaktion ist nach E. Polenske[2]) in einem stickstofffreien, flüchtigen, das Öl begleitenden Körper zu suchen. Die Farben, die dieser mit Säuren bildet, zeigen ein charakteristisches spektroskopisches Verhalten. Der Körper selbst wird durch Licht zersetzt, denn ein Öl, das längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichts ausgesetzt war, gibt die Färbung nicht mehr.

Eine andre Farberscheinung wird hervorgerufen, wenn man eine Lösung von 1 ccm Öl in 5 ccm Alkohol mit 0,5 g Zucker und 1 ccm Salzsäure erwärmt. Das Gemisch nimmt hierbei eine tiefblaue, violette oder blaugrüne Färbung[3]) an.

Eine rote oder hellbraune Farbe wird erzielt, wenn man zu Pfefferminzöl etwas Chloralhydrat und Salzsäure zusetzt[4]).

---

[1]) F. A. Flückiger, Pharmaceutical Journ. III. **1** (1871), 682 und III. **2** (1871), 321.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges. Amt. Berlin. **6** (1890), 522. — Pharm. Ztg. **35** (1890), 547.

[3]) A. Ihl, Chem. Ztg. **13** (1889), 264.

[4]) C. Jehn, Arch. der Pharm. **203** (1873), 29 und **205** (1874), 326.

Obwohl sich die einzelnen Pfefferminzöle bei diesen und andern Farbreaktionen[1]) verschieden verhalten, so reichen die dabei erhaltenen Farbtöne doch nicht aus, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Sorten unterscheiden zu können. Ein englisches Fachblatt[2]) glaubt, daß die Färbungen, wie auch angenommen worden ist, mit dem Gehalt an Estern nicht in Zusammenhang stehen. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Ursache des Entstehens dieser Farberscheinungen ebenso wenig bekannt ist, wie die Zusammensetzung der Körper, durch die sie hervorgerufen werden.

Zusammensetzung. Als charakteristischer Bestandteil der Pfefferminzöle ist das sich in allen Sorten vorfindende Menthol anzusehen. Durch seine Kristallisationsfähigkeit machte es sich schon frühzeitig[3]) bemerkbar und ist auch wiederholt von älteren und neueren Chemikern untersucht worden. Eigenschaften und chemische Verbindungen dieses interessanten Körpers sind im I. Bd., S. 404 eingehend beschrieben. Das Menthol kommt im Pfefferminzöl zum größten Teil frei, zum kleineren Teil in Form seiner Essigsäure- und Valeriansäureester vor.

Neben dem kristallisierten Menthol kommen in dem Öl auch dessen Isomere vor, und zwar wahrscheinlich solche, die für die Qualität des Öls von bestimmendem Einfluß sind. Daß von den zahlreichen theoretisch möglichen isomeren Mentholen bisher nur ein einziges und zwar das Neomenthol[4]) aus japanischem Öl isoliert worden ist, liegt daran, daß diese nahe verwandten Körper sich nur äußerst schwierig voneinander trennen lassen. Ein weiterer, allen Pfefferminzölen gemeinsamer Bestandteil ist das Menthon, das zuerst G. H. Beckett und A. Wright[5]) in Händen gehabt zu haben scheinen.

Die neueren chemischen Untersuchungen beziehen sich immer nur auf je ein Öl ganz bestimmter Herkunft. Da die verschiedene Beschaffenheit der einzelnen Ölsorten zweifelsohne

---

[1]) Über die mit Citronensäure und Paraformaldehyd entstehende Färbung siehe S. 577.

[2]) Perfum. Record 4 (1913), 33.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 205.

[4]) Siehe S. 575.

[5]) Journ. chem. Soc. 1 (1876), 1; Jahresber. d. Chem. 1876, 397.

auf einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung beruht, so können die bei einem Öl gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf ein andres übertragen werden. Aus diesem Grunde muß auch die chemische Zusammensetzung bei der Beschreibung der einzelnen Ölsorten besprochen werden.

Prüfung. Bei der Prüfung des Pfefferminzöls sind zunächst die physikalischen Konstanten zu bestimmen, wobei besonders auf die Löslichkeit zu achten ist. Wichtig ist auch die Feststellung des Gehalts an freiem und verestertem Menthol, die zuerst von F. B. Power und C. Kleber[1]) vorgeschlagen und in Bd. I auf S. 594 beschrieben ist.

Nach der U. S. Pharmacopoeia VIII werden bei Pfefferminzöl das veresterte und gesamte Menthol gleichzeitig bestimmt, indem 10 ccm Öl zunächst quantitativ verseift und sodann nach mehrmaligem Waschen mit Wasser acetyliert werden. G. Heikel[2]) macht darauf aufmerksam, daß auf diese Weise unter Umständen viel Menthol verloren gehen kann und infolgedessen der Mentholgehalt des Öls zu niedrig gefunden wird, da durch die Verseifung die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Ölkomponenten zueinander eine Veränderung erfahren und beim Auswaschen des verseiften Öls Menthol in das Waschwasser übergeht, was Heikel direkt experimentell feststellen konnte. So wurden bei einem Öl, das 51,6 % Gesamtmenthol enthielt, bei Befolgung der Pharmakopöevorschrift nur 19,6 % gefunden. Zur Vermeidung derartiger Irrtümer empfiehlt Heikel, das unverseifte Öl zu acetylieren und den Estergehalt des Öls gesondert zu ermitteln.

Bei der Acetylierung ist darauf zu achten, daß eine sorgfältige Kühlung der Dämpfe stattfindet, weil sonst Ester entweicht und der Bestimmung verloren geht[3]).

Das Menthon wird nach dem in Bd. I, S. 610 mitgeteilten Verfahren bestimmt.

Als Verfälschungsmittel von Pfefferminzölen sind folgende beobachtet worden: Acetine, d. h. Essigsäureester des Glycerins[4]),

[1]) Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 162.

[2]) Americ. Journ. Pharm. **80** (1908), 373.

[3]) Journ. ind. eng. Chemistry **6** (1914), 401; Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 39.

[4]) Chemist and Druggist **62** (1903), 591.

Copaivabalsam[1]), Cedernholzöl[2]), Petroleum[3]), Mineralöl[4]) und Campheröl[5]).

AMERIKANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Das aus der Pfefferminzpflanze und ihren Varietäten gewonnene Pfefferminzöl ist eins der wichtigsten Öle, die in den Vereinigten Staaten hergestellt werden. Die drei Sorten von Minze, welche in diesem Lande angebaut werden, sind nach A. Henkel[6]) die sogenannte „American Mint" (*Mentha piperita* L.) und zwei Varietäten, die schwarze Minze (*Mentha piperita vulgaris* Sole) und die weiße Minze (*Mentha piperita officinalis* Sole)[6]), die nach der neueren Nomenklatur wohl als *M. piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus und forma *pallescens* Camus zu bezeichnen sind.

Die amerikanische Minze ist jetzt in vielen Teilen der östlichen Staaten eingebürgert und kommt in feuchtem Boden von den Neuenglandstaaten bis Minnesota, südlich bis Florida und Tennessee vor. Die schwarze Minze ist härter und ergiebiger als die andern beiden Sorten und kommt für fast alle Pfefferminzfarmen in Betracht. Die weiße Minze liefert zwar ein sehr feines Öl, wird aber wegen ihrer Empfindlichkeit und geringen Ausbeute wenig angebaut[6]).

Kultur und Destillation. Der im Herbst umgepflügte Boden wird bei Beginn des nächsten Frühjahrs geeggt und mit etwa 3 Fuß voneinander entfernten Furchen versehen[7]). In diese legt man die 1/4 Zoll starken, 1 bis 3 Fuß langen Wurzeln — die Ausläufer der Pflanzen des vorherigen Jahres — so, daß sie eine zusammenhängende Linie bilden. Ein geübter Arbeiter kann auf diese Weise 1/2 bis 1 Acker (engl.) am Tage bepflanzen. Nach mehreren Wochen wird das Land mit von Pferden bespannten

---

[1]) Chemist and Druggist **63** (1903), 154.

[2]) *Ibidem* **64** (1904), 854.

[3]) *Ibidem* **72** (1908), 770.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 62. — Chemist and Druggist **61** (1902), 948.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 62. — Chemist and Druggist **61** (1902), 520.

[6]) Alice Henkel, Peppermint. U. S. Dept. of Agricult., Bureau of Plant Industry, Bull. No. 90, Part III. Washington 1905.

[7]) A. M. Todd, The American Peppermint Industry. V. Internat. Kongreß f. angew. Chemie 1903. Bericht, Bd. 2, S. 804. — Chemist and Druggist **63** (1903), 482. — Perfum. Record **1** (1910), 7; **5** (1914), 252.

Maschinen bearbeitet und dann sorgfältig mit der Hand behackt, um alles Unkraut zu entfernen. Im Juni haben sich neue Wurzelstöcke gebildet, die im August und September den ganzen Boden wie mit einem Netzwerk überziehen und die im nächsten Jahr zur Neupflanzung verwendet werden. Die Ernte beginnt in der zweiten Hälfte des August, zuerst auf den im Vorjahr angelegten Feldern, wenn die langen, purpurnen Blütenstände am Ende des Stengels erscheinen. Nach dem Schneiden wird die Pfefferminze etwas getrocknet, jedoch nicht so weit, daß die Blätter abfallen, und dann möglichst bald destilliert; einige Destillateure destillieren die Pflanzen im grünen Zustand, da sie beim Trocknen Ölverlust fürchten, was ganz unbegründet ist, wohl aber den Nachteil hat, daß die Destillation doppelt so lange dauert[1]). Eine Blasenfüllung von gut getrocknetem Kraut ist in 30 bis 40 Minuten ausdestilliert, während man bei ungetrocknetem oder durch Regen feuchtem Kraut bis zu 2 Stunden dazu braucht.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika geschah die Pfefferminzöldestillation lange Zeit aus einfachen Kupferblasen mit direkter Feuerung. Im Jahre 1846 wurde von einigen größeren Pflanzern und Destillateuren die Destillation mit Dampf in großen Holzbottichen eingeführt, nachdem die Erfahrung ergeben hatte, daß für die Pfefferminzölindustrie in den Vereinigten Staaten alle nötigen Vorbedingungen vorhanden sind.

Mit den älteren Destillierblasen ließen sich meistens nur etwa 15 Pfd. Öl auf einmal gewinnen. Die Dampfdestillation aus hölzernen Apparaten ermöglichte ohne erhebliche Mehrkosten die Gewinnung von 75 bis 100 Pfd. Öl bei jeder Destillation.

Gegenwärtig sind verschiedene Arten von Destillationseinrichtungen im Gebrauch; alle bestehen aus einem Dampferzeuger, zwei Holzbottichen, einem Kühler und einer Vorlage. Die Bottiche dienen zur Aufnahme des Krautes und werden abwechselnd gefüllt und entleert. Sie sind 6 Fuß hoch und haben einen Durchmesser von 5 Fuß. Ein Dampfrohr geht aus dem Kessel in den losen, durchlöcherten Boden eines jeden Gefäßes, sodaß der Dampf die Füllung von unten her durchstreicht. In größeren Destillationen fassen die Bottiche 2000 bis 3000 Pfd. getrocknete Pflanzen.

---

[1]) Vgl. auch Proceed. Americ. Pharm. Ass. **34** (1886), 121. — Americ. Druggist Sept. **1886**, p. 161 und Juni **1888**. — Proceed. N. Y. State Pharm. Assoc. **1888**. — Pharmaceutical Journ. III. **19** (1888), 3, 4.



Fig. 40. Pfefferminzernte in Michigan.

Das Kraut liegt auf dem siebartigen Boden, der an Ketten in die Blase hinabgelassen wird. Zur Entleerung nach der Destillation wird dieser Boden nur emporgezogen, wie es in Fig. 41 zu sehen ist. Die Füllung der Apparate geschieht in der Weise, daß ein Arbeiter die trockne Minze hineinwirft,

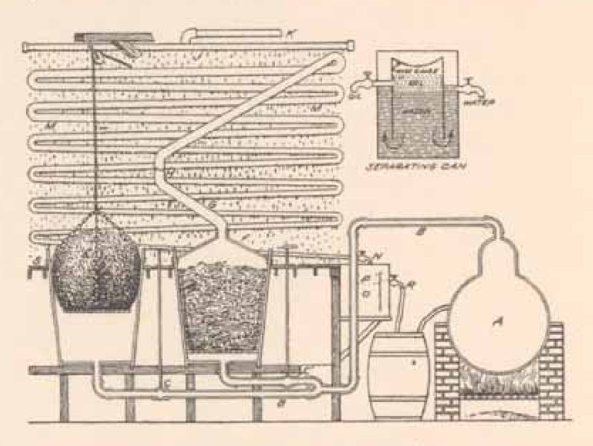


Fig. 41. Pfefferminzdestillation.
(Nach Dewey, in Bailey's Cyclopedia of American Horticulture.)

A Dampfkessel. *B* Dampfrohr. *C*, *C'* Dampfventile. *D* Kraut in der Blase, fertig zur Destillation. *E* Füllen der Blase mit Kraut. *F* Abnehmbarer Helm, der abwechselnd für beide Blasen gebraucht wird. *G* Beweglicher Teil des zum Kühler führenden Rohrs. *J* Durchlöchertes Rohr, durch das das Wasser über die Kühlrohre *M* fließt. *N* Austritt des flüssigen Öl- und Wassergemisches. *O* und *P* Wasser und Öl in der Vorlage. *R* Wasserablauf.

während ein zweiter die Pflanzen niedertritt. Durch zeitweises Anlassen von Dampf wird das Kraut etwas durchfeuchtet und damit für dichtere Packung geeigneter gemacht. Durch den geschlossenen Kasten wird alsdann von unten einströmender Dampf bis zur Erschöpfung der Füllung durchgeführt.

Die Ausbeute schwankt bei dem trocknen Kraut von 0,1 bis 1 % Öl. Todd erhielt im zehnjährigen Durchschnitt 0,3 bis 0,4 %.

Die oft beobachtete schlechte Beschaffenheit des amerikanischen Pfefferminzöls wurde häufig durch das Mitdestillieren andrer mit der *Mentha* gemeinsam wachsender Labiaten und Compositen[1]) — besonders *Erigeron canadensis* L., *Erechthites*

[1]) F. Stearns, Proceed. Americ. pharm. Ass. 7 (1858), 449 bis 459. — J. M. Maisch, Americ. Journ. Pharm. 42 (1870), 120; Arch. der Pharm. 192 (1870), 252.

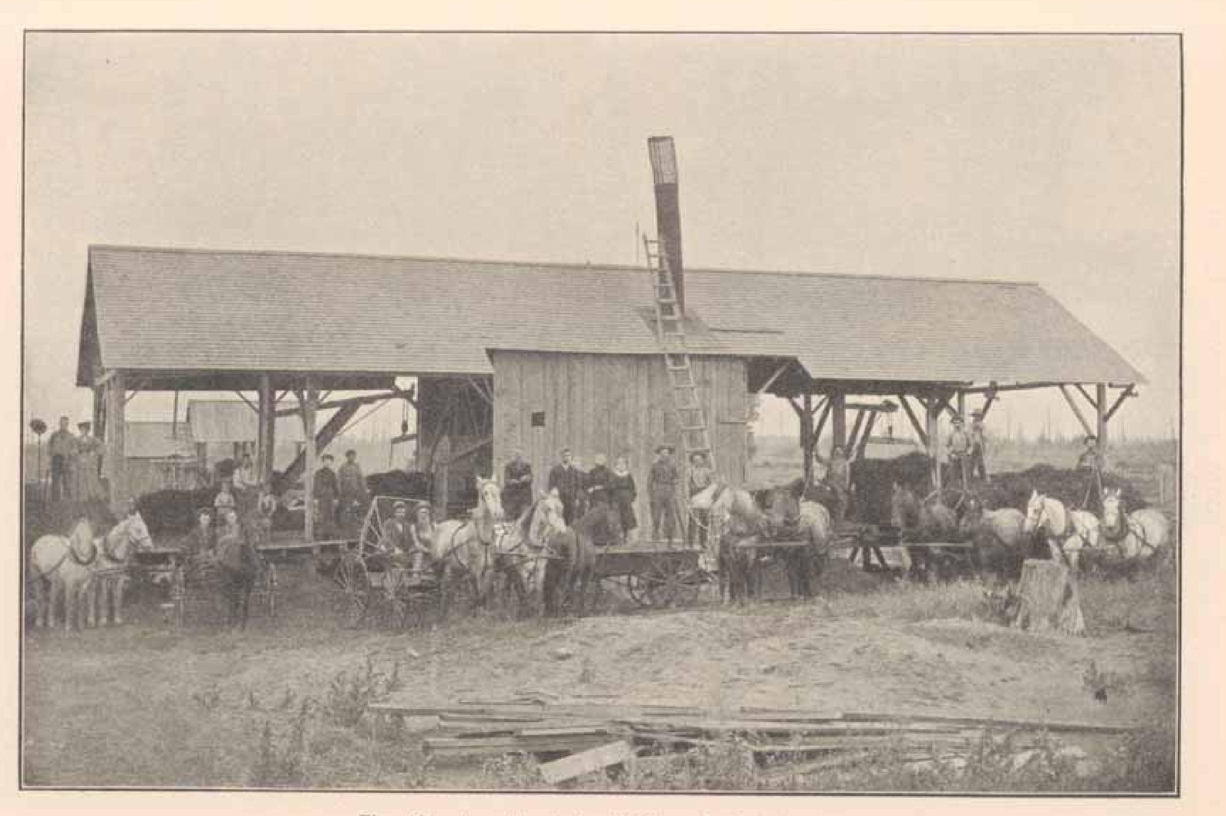


Fig. 42. Amerikanische Pfefferminzdestillation.

hieracifolia Raf., *Hedeoma pulegioides* L., sowie *Ambrosia*-(Ragweed-)Arten — bedingt. Dieser Übelstand ist in neuerer Zeit durch sorgfältigere Kultur und Reinhalten der Felder von Unkraut beseitigt worden.

Die Gewinnung von Pfefferminzöl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika hat um das Jahr 1816 in der Grafschaft Wayne im nordwestlichen Teile des Staates New York ihren Anfang genommen und wurde längere Zeit von einzelnen Unternehmern auch in benachbarten Grafschaften im kleinen Maßstabe betrieben. Um das Jahr 1835 wurde die Pfefferminzkultur und die Destillation auch in Michigan und zwar zuerst in der Grafschaft St. Joseph eingeführt. Diese Industrie hat sich in den östlichen, zwischen dem Ohiostrome und dem Erie-, Huron- und Michigan-See gelegenen fruchtbaren Landgebieten immer mehr ausgedehnt[1]).

Augenblicklich nimmt Michigan unter den Pfefferminzöl erzeugenden Staaten die erste Stelle ein. In Wayne County hat die Erzeugung sehr nachgelassen und gegenwärtig wird dort kaum noch Pfefferminze gebaut[2]).

Zusammensetzung. Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls haben F. B. Power und C. Kleber[3]) eine sehr ausführliche Untersuchung veröffentlicht. Das Öl war aus getrocknetem, von Unkräutern vollkommen freiem Kraute aus Wayne Co., N. Y., destilliert worden. Die Ausbeute betrug 0,67 %. $d_{15°}$ 0,9140; α_D —32° 0′. Menthol als Ester 14,12 %, freies Menthol 45,5 %, Gesamtmenthol 59,6 %. Bei der Destillation im Fraktionskölbchen gingen über: bis 200° 2,6 %, von 200 bis 205° 2,4 %, von 205 bis 210° 8,6 %, von 210 bis 215° 18,8 %, von 215 bis 220° 24 %, von 220 bis 225° 19,6 %, von 225 bis 230° 9,0 %, von 230 bis 235° 3,6 %. Rückstand 12,2 %. Wegen der größeren Sorgfalt, mit der das Destillationsmaterial ausgelesen worden war, und wegen der vollkommeneren Destillationseinrichtungen hatte das Öl einen weit reineren und angenehmeren Geruch als das gewöhnliche Handelsöl.

[1]) A. M. Todd, Proceed. Americ. pharm. Ass. **34** (1886), 121.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 80. — Siehe auch S. 547.

[3]) On the constituents of American Peppermint Oil and a method for the quantitative determination of Menthol. Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 157. — Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls. Arch. der Pharm. **232** (1894), 639.

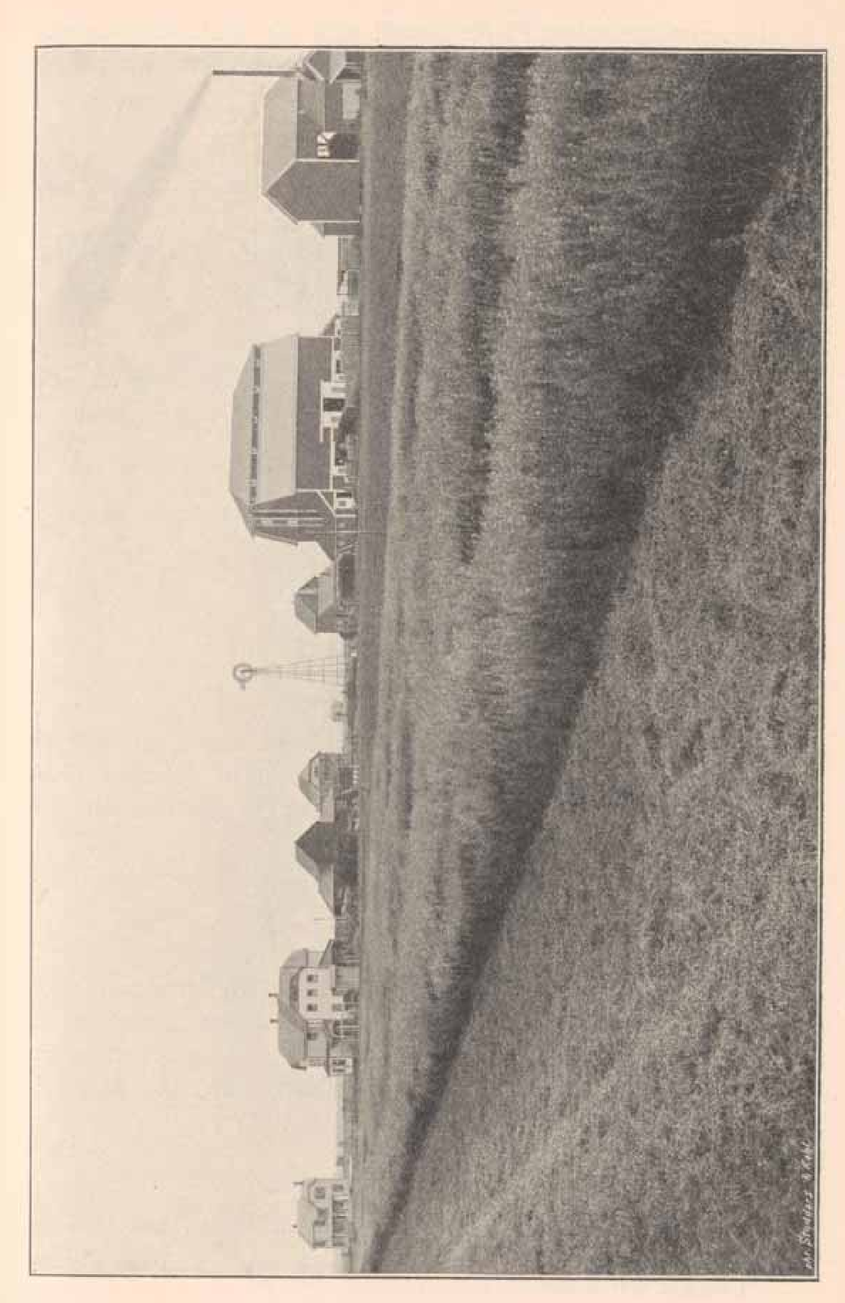


Fig. 43. Campania Farm von A. M. Todd bei Kalamazoo, Michigan.

Im amerikanischen Pfefferminzöl sind bis jetzt nicht weniger als 17 verschiedene, gut charakterisierte chemische Individuen nachgewiesen worden.

Es enthält:

1. Acetaldehyd, etwa 0,044 %, lieferte bei der Oxydation Essigsäure.
2. Isovaleraldehyd etwa 0,048 % (Sdp. 92°, gab beim Oxydieren Valeriansäure).
3. Freie Essigsäure.
4. Freie Isovaleriansäure.
5. α-Pinen[1]), inaktiv, vielleicht ein Gemenge von d- und l-α-Pinen (Pinennitrolpiperidin, Smp. 118°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°).
6. Phellandren (Nitrit, Smp. 100°).
7. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Cineolsäure, Smp. 196°).
8. l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°).
9. Menthon (Überführung in Menthol).
10. Menthol, Sdp. 215,5°.
11. Menthylacetat.
12. Menthylisovalerianat.
13. Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2$.
14. Ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 23°, von fadem, schwach an Borneol erinnerndem Geruch. Die dazu gehörige Oxysäure kristallisiert aus Petroläther in glänzenden, bei 93° schmelzenden Nadeln.
15. Cadinen[2]) (Dichlorhydrat, Smp. 118°).
16. Amylalkohol[1]) (Acetat).
17. Dimethylsulfid[3]).

Außerdem scheinen im amerikanischen Pfefferminzöl noch höher siedende, zersetzliche Schwefelverbindungen vorhanden zu sein, da man bei der Rektifikation des Öls nicht selten gegen die Mitte der Destillation einen penetranten, an faulende Kohlrüben erinnernden Geruch wahrnimmt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 42.

[2]) Ist zuerst von Halsey (Proceed. Wisconsin Pharm. Ass. 1893, 90) beobachtet worden.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 61.

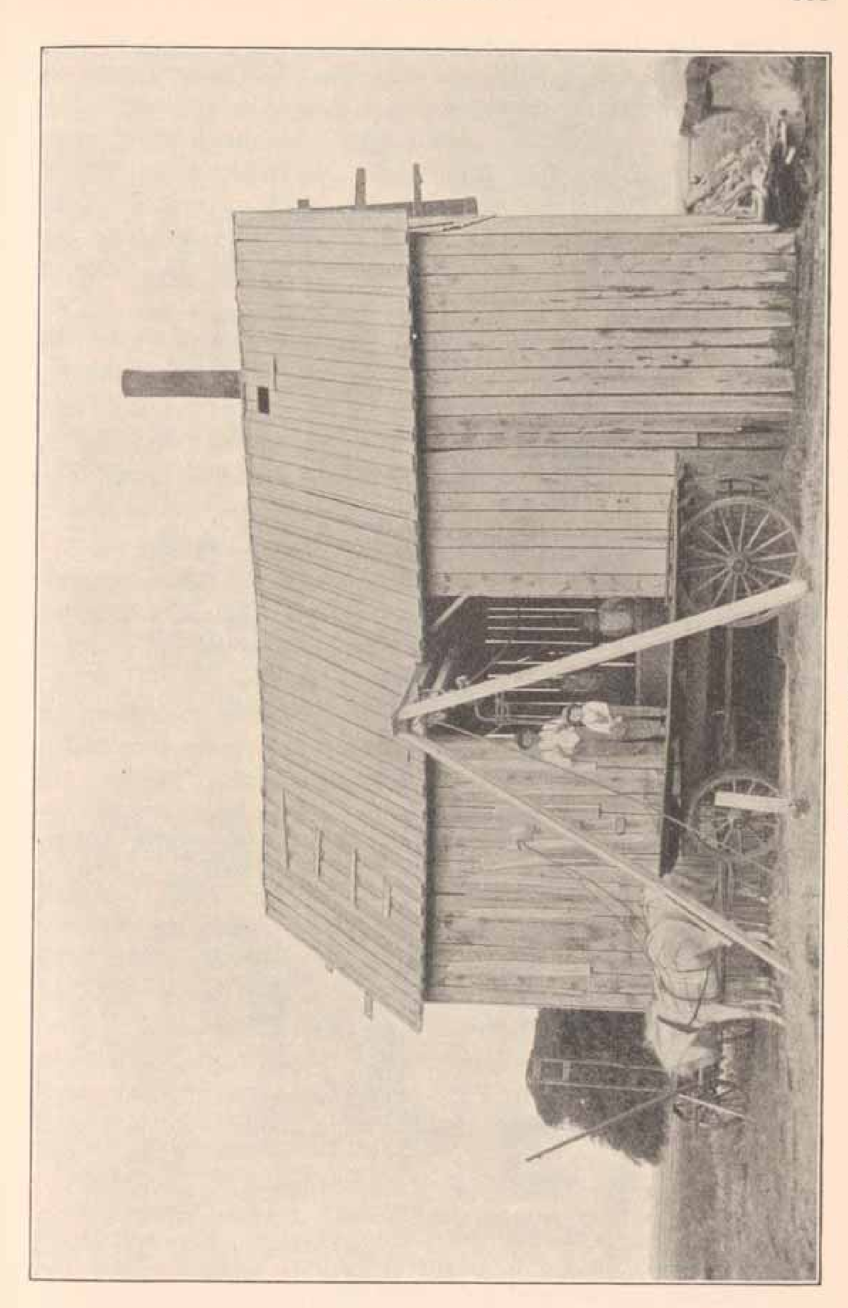


Fig. 44. Pfefferminzdestillation in Decatur, Michigan.

Um das Dimethylsulfid im Pfefferminzöl nachzuweisen, destilliert man von ca. 50 ccm des rohen Öls etwa 1 ccm ab und schichtet das Destillat auf eine wäßrige Quecksilberchloridlösung. Nach kurzer Zeit beobachtet man die Bildung einer weißen Haut an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Infolge seiner Flüchtigkeit sammelt sich das Dimethylsulfid beim Rektifizieren in den ersten Anteilen an, und es zeigen Öle, bei denen der Rektifikationsvorlauf beseitigt wurde, die Reaktion nicht mehr.

Menthen, $C_{10}H_{18}$, Sdp. 158 bis 160°, das nach G. Andres und A. Andreef[1]) im russischen Pfefferminzöl vorkommen soll, konnte trotz eifrigen Suchens im amerikanischen Öl nicht aufgefunden werden. Ebensowenig gelang es, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 175° und den Eigenschaften des Brühlschen[2]) sogenannten Menthens nachzuweisen.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,915; α_D — 18 bis — 34°; $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,463; Estermenthol 5 bis 9 %; Gesamtmenthol 48 bis 63 %; Menthon 9 bis 16 %, selten höher, bis 25 %; löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols zuweilen mit geringer, beim Verdünnen meist zunehmender Opalescenz.

Was den Menthongehalt des Öls anbetrifft, so scheint es, als ob die Pflanzen zunächst größere Mengen von Menthon bilden, das in den späteren Vegetationsstufen teilweise in Menthol umgewandelt wird. Wenigstens deutet eine Beobachtung von C. Kleber[3]), die allerdings noch durch weitere ergänzt werden muß, darauf hin. In der nachfolgenden Tabelle sind die Öle in

Nr.	Eingegangen	$d_{25°}$	α_D	Gesamtmenthol	Menthon
I	21. August	0,8995	—25° 27′	49,7 %	18,8 %
II	3. September	0,8983	—24° 20′	48,4 %	16,8 %
III	10. „	0,900	—24° 14′	51,7 %	17,98 %
IV	10. „	0,904	—24° 28′	50,2 %	16,98 %
V	10. „	0,902	—24° 30′	50,2 %	17,7 %
VI	10. Oktober	0,905	—23° 18′	53,5 %	14,0 %
VII	10. „	0,901	—26° 12′	56,1 %	13,9 %
VIII	11. „	0,902	—25° 30′	55,8 %	16,7 %
IX	20. „	0,903	—23° 49′	56,4 %	15,2 %

[1]) Berl. Berichte **25** (1892), 609.

[2]) *Ibidem* **21** (1888), 157.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 79.

der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie im Jahre 1913 in New York eintrafen. Da bei dem dringenden Bedarf die Öle frisch von der Blase geliefert wurden, so dürfte die Reihenfolge nahezu mit der ihrer Produktion übereinstimmen.

Während die Drehung die übliche ist und das spezifische Gewicht höchstens insofern etwas abweicht, als die ersten Öle ein wenig leichter als gewöhnlich sind, ist der Mentholgehalt dieser ersten Öle verhältnismäßig niedrig und erreicht z. T. nicht einmal die Pharmakopöegrenze von 50%. Andrerseits steigt der Menthongehalt hier über den normalen Wert. In den späteren Oktoberlieferungen zeigen die Pfefferminzöle wieder ein völlig normales Bild, abgesehen von einem leicht erhöhten Menthongehalt. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt dieses Verhalten von anormalen Ernteverhältnissen her, welche die Produzenten zwangen, noch unvollkommen entwickeltes Kraut zu destillieren.

Die jetzt ganz oder fast ganz aus dem Handel verschwundenen Wayne County-Öle (siehe S. 547 u. 560) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,920, α_D —25 bis —33°, Estermenthol 8 bis 14%, Gesamtmenthol 50 bis 60%, Menthongehalt etwa 12%. Das Öl löste sich nicht klar in 70%igem, wohl aber in ½ u. m. Vol. 90%igem Alkohol auf.

JAPANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Wie schon oben erwähnt, erhielt H. Thoms im Jahre 1909 Setzlinge von japanischen Pfefferminzpflanzen aus Yamagata-Ken, die in Dahlem bei Berlin gepflanzt wurden und gut gediehen. Nach der botanischen Bestimmung durch J. Briquet in Genf ist als Stammpflanze dieser Setzlinge *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. anzusehen[1]). Briquet vermutete, daß es sich um dieselbe Art handele, die Holmes als *Mentha arvensis* DC. var. *piperascens* Holmes bezeichnet hatte[2]). Nach Ansicht von englischer Seite[3]) haben aber bei diesen Untersuchungen zwei verschiedene Species zugrunde gelegen.

[1]) H. Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 424. — Arbeiten aus dem Pharm. Institut d. Univers. Berlin **8** (1911), 93. Eine Abbildung der Pflanze findet sich in Bd. 10, S. 76.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **13** (1882), 381.

[3]) Perfum. Record **4** (1913), 32.

Die Pflanze, die s. Z. Holmes sowie gleichzeitig der französische Botaniker Malinvaud untersucht haben, sei von beiden mit Sicherheit als eine Varietät von *Mentha arvensis* erkannt worden und habe deutliche Unterschiede von der von Briquet untersuchten Art gezeigt. Wie Naojiro Inouye[1]) in seiner zusammenfassenden Schrift über die japanische Pfefferminze mitteilt, ist nach Nagasaki[2]) die gegenwärtige Pflanze, von der man vier verschiedene Kulturvarietäten unterscheidet, das Ergebnis zahlreicher Verbesserungen.

1. *Akamaru* (von *aka* = rot und *maru* = rund). Die Blätter sind rund, der Stengel rötlichviolett, die Blüten schwach violett gefärbt. Der Gehalt an Öl und Menthol ist größer als bei den andern Varietäten.
2. *Aomaru* (von *ao* = grün und *maru*). Blätter rund, Stengel blau und Blüten schwach violett.
3. *Akayanagi* (von *aka* und *yanagi* = Weide). Das weidenähnliche Blatt ist auf der unteren Fläche schwach violett, der Stengel ist blau, die Blüte weiß. Der Gehalt an Öl ist gering.
4. *Aoyanagi*. Blätter weidenähnlich, Stengel blau, Blüte weiß. Ähnelt der wilden Pflanze.

Die erste dieser vier Varietäten gilt als die beste.

Die beiden nicht miteinander in Einklang zu bringenden Ergebnisse der Untersuchungen von Holmes und von Briquet erklären sich vielleicht dadurch, daß zu den Bestimmungen zwei verschiedene dieser Varietäten gedient haben.

Verbreitung des Pfefferminzanbaues. Während noch vor wenigen Jahren die Kultur der Pfefferminze hauptsächlich auf der Hauptinsel Japans, Hondo, betrieben wurde, hat seit etwa 1906 die nördlich gelegene Insel Hokkaido (Jesso) mit ihrem

---

[1]) Naojiro Inouye, Japanische Pfefferminze. Aus dem Laboratorium von Prof. Edward Kremers, Madison, Wisconsin. Anhang zum Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 205.

[2]) Yamagata = Sonderbericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation. Nr. 4: Die Kultur der Pfefferminze im Bezirk Yamagata. Veröffentlicht von der Versuchsstation der Abteilung für Landwirtschaft und Handel. Februar 1899 (2. Auflage März 1901).

Anbau alle übrigen Gebiete überflügelt[1]). Auf Hokkaido sind die ersten Pfefferminzanpflanzungen von Einwanderern aus dem Yamagata-Distrikt (Hondo) angelegt worden. Der bedeutendste Mittelpunkt für Pfefferminzölindustrie in Hokkaido ist die Provinz Kitami, in der wiederum Notsuke-Ushi (Tokora) und Yubetsua (Monbetsu) die wichtigsten Zentren sind[2]).

Kultur. Einmal gepflanzte japanische Pfefferminze kann als perennierende Pflanze nach Nagasaki[3]) fünf bis sieben Jahre erhalten werden. Die Ölausbeute ist 2 bis 3 Jahre nach der Anpflanzung am größten und wird dann allmählich kleiner, sodaß die Äcker in der Regel nach 4 oder 5 Jahren neu bepflanzt werden. Noch besser ist es, das Feld vor einer Neupflanzung erst einmal mit Weizen, Gerste oder gewissen Bohnenarten zu bebauen. Ein solcher, besonders mit Leguminosen vorgenommener Wechsel soll die besten Resultate ergeben.

Die Vermehrung der Pfefferminze soll nicht durch Samen erfolgen, da hierdurch eine Verschlechterung herbeigeführt wird, sondern besser mittels Wurzelausläufer, die im Frühjahr oder meistens im Herbst gepflanzt werden. Die Pflanzen, deren Wurzeln zum Verpflanzen dienen sollen, werden auf dem Felde markiert. Entweder wird nun das ganze Feld umgepflügt und die Wurzeln der gezeichneten Pflanzen ausgelesen, oder die Pflanzen werden eigens ausgegraben. Zum Verpflanzen wird besonders die *Akamaru*-Varietät gewählt, doch ist es ganz unmöglich, andre Varietäten vollkommen fernzuhalten. Denn wenn diese auch jeder andern überlegen ist, so ist ihre Lebensfähigkeit anderseits durch lange Kulturperioden geschwächt, sodaß sie leicht von kräftigeren Varietäten, z. B. *Aoyanagi*, verdrängt wird. Dies ist der Grund, weshalb die meisten Felder verschiedene Varietäten aufweisen; am wenigsten ist dies noch im Bezirk Yamagata der Fall.

---

[1]) Yeinosuke Shinosaki, Journ. ind. eng. Chemistry 5 (1913), 656; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 83.

[2]) Vgl. die in Bd. 2, zwischen den Seiten 486 und 487 eingefügte Karte von Japan, auf der die Pfefferminzdistrikte eingezeichnet sind. Diese Karte ist jedoch noch nach den alten Kuni und nicht nach den modernen Bezirken (Präfekturen oder Ken) eingeteilt.

[3]) Nach Inouye, *loc. cit.*

Die alten Wurzelausläufer, die beim Biegen brechen, kommen beim Verpflanzen nicht in Betracht, sondern es werden nur die jüngeren, saftigen, weißen Wurzeln dazu ausgewählt und in 4 bis 5 Zoll lange Stücke geschnitten. Nach dem Pflügen und weiteren Bearbeiten des Bodens werden die Wurzeln in etwa 14 bis 16 Zoll voneinander entfernte Furchen eingesetzt.

Die Herbstpflanzung wird von Ende Oktober bis Ende November ausgeführt, die Frühjahrspflanzung von Ende März bis zum 1. Mai. Auf eine gute Düngung und auf die Entfernung von Unkraut ist besondere Sorgfalt zu verwenden.

Die Pfefferminze wird je nach der Gegend 1-, 2- oder 3-mal im Jahre geerntet[1]). Das beste Öl gewinnt man in den Bezirken von Okayama und Hiroshima (Hondo), wo jährlich drei Schnitte gemacht werden, nämlich im Mai, Juni und August; das aus dem ersten Schnitt gewonnene liefert etwa 47 % kristallisiertes Menthol[2]), das vom zweiten etwa 53 % und das vom dritten etwa 60 %. Im Bezirk Yamagata (Hondo) finden nur zwei Schnitte statt und in Hokkaido sogar nur einer, aber das hier bepflanzte Areal ist bedeutend größer als in den andern Bezirken, sodaß, trotz einmaliger Ernte und einer Ausbeute an kristallisiertem Menthol von nur 45 %, mehr als die Hälfte des gesamten Menthols aus der Provinz Hokkaido kommt.

Nach dem Abschneiden wird das Kraut in Bündel gebunden und an einem geeigneten Platz sofort zum Trocknen ausgebreitet. Wird dies verabsäumt, so gerät das Kraut in Gärung, was Verluste an Öl verursacht. Nach dem Trocknen wird das Kraut wieder zu Bündeln verschnürt und an den nach Norden gelegenen Seiten der Häuser aufgehängt, wo es gegen starken Sonnenschein, Wind, Regen und Frost geschützt ist. Das Trocknen erfordert im Sommer zehn Tage, während im Herbst dazu etwa dreißig nötig sind.

Destillation. Die Apparate, in denen die Pfefferminzöldestillation in Japan ausgeführt wird, sind sehr verschieden. In jedem Distrikt scheint eine andre Anordnung bevorzugt zu werden, alle aber sind noch ziemlich primitiv und noch nicht von den Errungenschaften der modernen Technik berührt.

---

[1]) Shinosaki, *loc. cit.*

[2]) Hierunter ist lediglich das Menthol verstanden, das aus dem Rohöl durch einfaches Ausfrieren ohne Fraktionieren abgeschieden wird.

Eine solche Destillationseinrichtung wird beispielsweise von E. Marx[1]) sehr anschaulich folgendermaßen beschrieben. Der Apparat besteht aus breitrandigen, gußeisernen Kesseln (*A, I, H*, Fig. 45), hölzernen Bottichen *(B)* und den Kühlern *(C)*. Es sind gewöhnlich drei gleich konstruierte, staffelförmig aufgestellte Apparate mit einer gemeinsamen Feuerung verbunden. Der

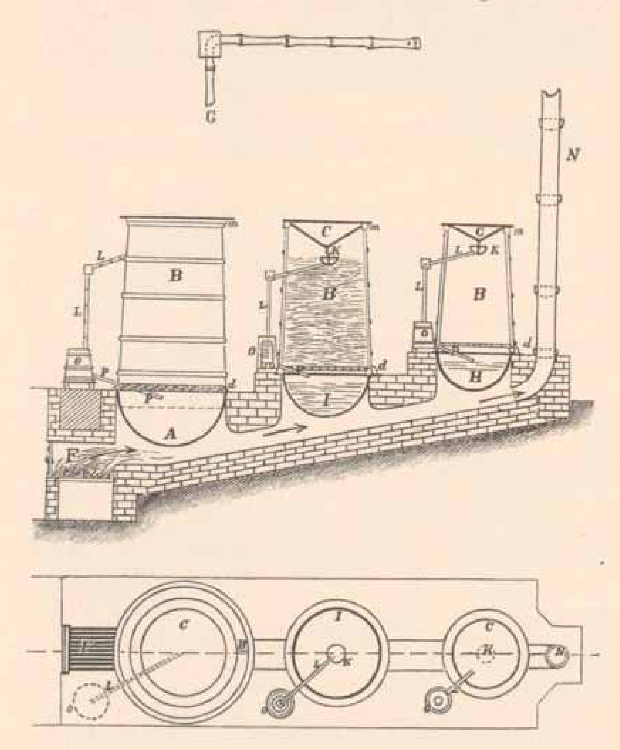


Fig. 45. Japanische Pfefferminzöl-Destillation.

Betrieb ist derart, daß zunächst die Kessel *A, I, H* mit Wasser gefüllt werden; darauf werden die mit durchlöcherten Böden versehenen Bottiche *B* auf die beiden Kesselränder aufgesetzt, mit trocknem Pfefferminzkraut gefüllt und mit Strohkränzen und weichem Ton abgedichtet. Hierauf werden die Spitzkessel *C* aufgesetzt und das Feuer im Herde *F* entzündet. Die mit dem

[1]) Mitteilungen über die Destillation von Pfefferminzöl in Japan, in Mitteil. d. deutschen Gesell. für Natur- und Völkerkunde Ostasiens 6 (1896), 355.

ätherischen Öl beladenen Wasserdämpfe kondensieren sich an den Außenflächen der Spitzkessel *C* und sammeln sich an den daran hängenden Bechern *K*, von wo aus das Wasser- und Ölgemisch durch eine eingesteckte Bambusröhre *L* nach den Vorlagen *O* abläuft. Das vom Öl getrennte Wasser fließt durch die Röhrchen *P* wieder in die Kessel *A*, *I*, *H* zurück und ersetzt zum Teil das verdampfte Wasser. Sobald das Kühlwasser in *C* heiß geworden ist, wird es durch einen Bambusheber *(G)* entleert.

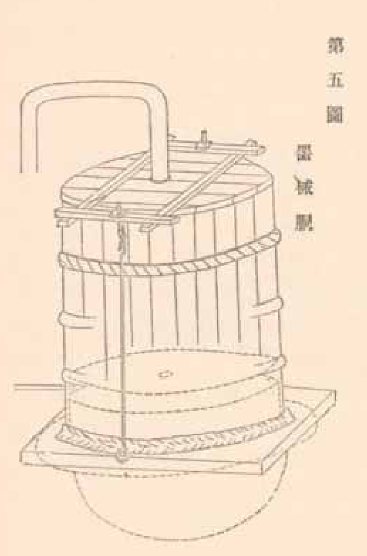


Fig. 46. Verbesserter Pfefferminz-destillierapparat.

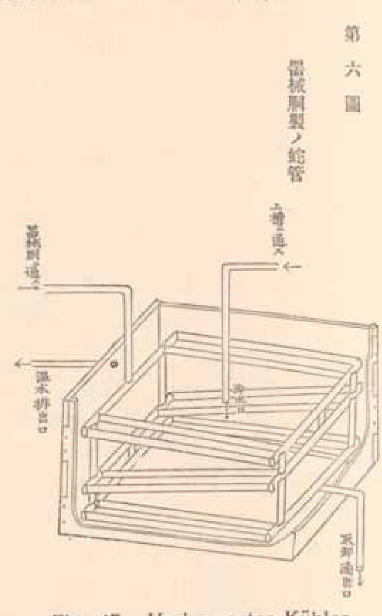


Fig. 47. Verbesserter Kühler.

Manchmal soll es vorkommen, daß durch Überhitzung der Kesselränder die Strohkränze verkohlen, und das Öl einen empyreumatischen Geruch und Geschmack annimmt, dem man tatsächlich häufig bei dem japanischen Pfefferminzöl begegnet.

Wie aus der schon mehrfach angeführten Abhandlung von Inouye hervorgeht, werden die in der Abbildung 45 gezeigten drei miteinander verbundenen Blasen auch als Einzelapparate benutzt. Einen verbesserten Apparat, der mit einer besseren Kühlvorrichtung versehen ist, veranschaulicht Fig. 46. Hierbei sind Dampfkessel und Bottich des Apparates die gleichen wie bei Fig. 45, doch ist der Kühlkessel durch einen auf den Bottich

geschraubten Aufsatz ersetzt, durch den die Dämpfe in einen besondern Kondensationsapparat geführt werden, den Fig. 47 zeigt.

Der Kühlwasserein- und austritt, ebenso der Dampfeintritt und die Ausflußöffnung des Kühlers sind durch Pfeile bezeichnet.

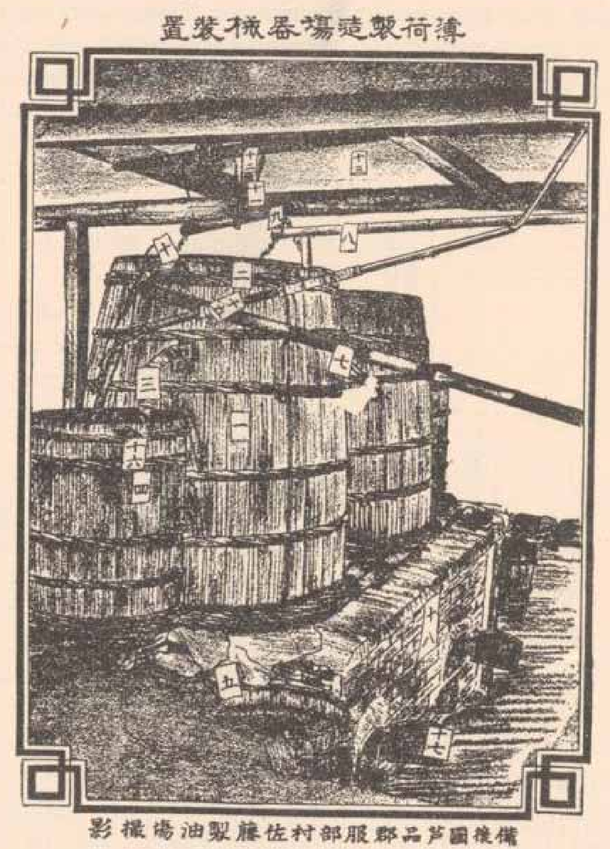


Fig. 48. Eine aus zwei Destillierapparaten und Kühlern bestehende Batterie in Satos Fabrik.

In der vorstehenden Abbildung (Fig. 48) ist die Anordnung zweier Destillierapparate mit den dazu gehörigen Kühlern in der Fabrik von Sato in Hiroschima zu sehen.

Weitere Destillierapparate beschreibt Inouye, ferner T. Asahina[1]) (mit Abbildung) sowie Shinosaki[2]). Die Destillation

[1]) J. E. Gerock, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen. **23** (1896), 314.
[2]) *Loc. cit.*

einer Füllung dauert in der Regel 4 Stunden. Die Ölausbeute beträgt bei Kraut vom ersten Schnitt 1,07, vom zweiten 1,83 und vom dritten Schnitt 1,6 %. Die Werte schwanken natürlich und hängen sowohl von der Qualität wie von dem Trockenzustand der Blätter ab. Der zweite Schnitt ist immer der ergiebigste, beispielsweise liefert ein Feld, mit einem Ertrag von 300 lbs. Blättern beim ersten Schnitt, 800 lbs. Blätter beim zweiten und 600 lbs. beim dritten Schnitt. Von einem Acre erhält man etwa 5000 lbs. trockne Blätter, die etwa 80 lbs. (= 1,60 %) Öl geben[1]).

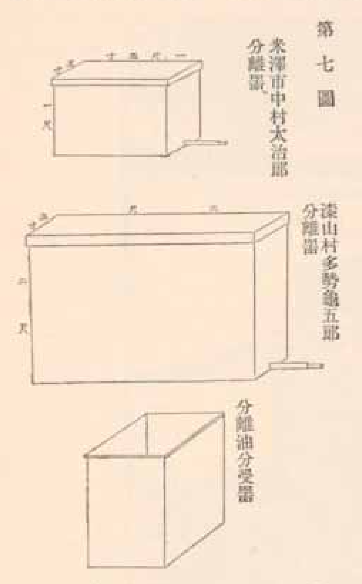


Fig. 49. Blechkasten zur Abscheidung des Menthols.

Abscheidung des Menthols. Das rohe Destillat, das noch alles Menthol[2]) enthält, wird von den Japanern „Torioroschi" genannt. Dieses wird in Blechkasten gefüllt, die, wie aus Fig. 49 ersichtlich ist, mit einem Abfluß versehen sind. Vier von diesen Kasten werden in einen Eisschrank gestellt und in eine aus zerstoßenem Eis oder Schnee und Salz bestehende Kältemischung gepackt (siehe Fig. 50). Ist nach dreitägigem Stehen eine größere Menge auskristallisiert, so werden die Abflußröhren geöffnet, aus denen man dann zwei Tage lang das Öl in einen leeren Kasten abtropfen läßt. Die das Menthol enthaltenden Blechkasten werden dann aus der Kältemischung genommen und derart auf ein Gestell gelegt, daß die Ausflußöffnung nach unten geneigt liegt (Fig. 51), worauf das Abtropfen noch 2 bis 3 Tage lang bei Zimmertemperatur fortgesetzt wird.

[1]) Board of Trade Journal **79** (1912), 78; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 79.

[2]) Die Herstellung von „Pfefferminzcampher" ist beschrieben in der Einleitung einer Dissertation von M. Moriya, die im Jahre 1880 der Universität Tokio vorgelegt wurde; der betreffende Teil der Dissertation wurde jedoch nicht veröffentlicht. Siehe auch Journ. chem. Soc. **39** (1881), 77; Jahresber. d. Chem. **1881**, 629.

Bei Anwendung eines Eisschrankes kann die Abscheidung von Menthol zu jeder Jahreszeit vorgenommen werden, sie wird aber von den meisten Pfefferminzdestillateuren während der kalten Jahreszeit ausgeführt. Wenn sich das Menthol unter dem Einfluß der natürlichen Kälte ausscheidet, so steigt es in den Kasten an die Oberfläche und wird mittels eines Siebes abgeschöpft. Aus dem Torioroschi werden durchschnittlich 40 bis 50 % Menthol abgeschieden.

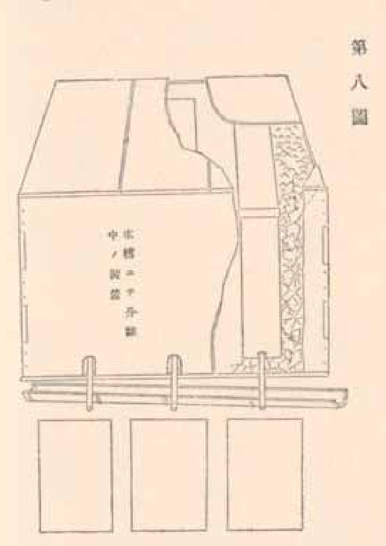


Fig. 50. Anordnung der Kasten im Eisschrank.

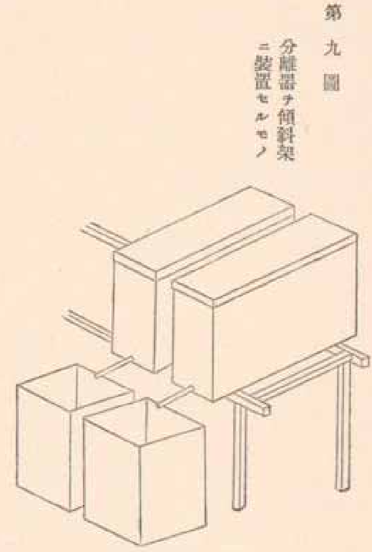


Fig. 51. Abtropfen des Öls nach Entfernung der Kannen aus der Kältemischung.

Das so erhaltene Menthol wird nochmals niedergeschmolzen und erstarren gelassen und durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftendem Öl befreit und ist nun zum Verkauf fertig.

Der Versand des Menthols wie des entmentholisierten Öls (Oil) erfolgt in Blechbüchsen von 5 lbs. Inhalt; 12 Büchsen kommen zusammen in eine Kiste.

Zusammensetzung. Japanisches Pfefferminzöl wurde 1876 von G. H. Beckett und A. Wright[1]) untersucht. Sie fanden nach der Entfernung des Menthols in dem beim Abkühlen flüssig bleibenden

[1]) Journ. chem. Soc. **1876**, I. 3; Jahresber. d. Chem. **1876**, 397.

Teil vom Sdp. 210 bis 215° einen dem Borneol isomeren Körper $C_{10}H_{18}O$, der wohl Menthon gewesen sein dürfte. In der zwischen 245 bis 255° siedenden Fraktion vermuteten sie eine Verbindung $C_{30}H_{50}O$, die nach ihrer Ansicht durch Wasserspaltung aus 3 Molekülen des Körpers $C_{10}H_{18}O$ entstanden war.

$$3C_{10}H_{18}O = C_{30}H_{50}O + 2H_2O.$$

Da diese Formel sehr wenig wahrscheinlich ist, so muß man annehmen, daß die Fraktion 245 bis 255° aus unreinem, mit Menthol vermischtem Sesquiterpen bestanden hat.

Von Terpenen enthält das Öl l-Limonen, dessen bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid von Y. Murayama[1]) aus einer Fraktion mit $[\alpha]_D - 58,51°$ und von Schimmel & Co.[2]) aus einer solchen mit $\alpha_D - 84° 27'$ erhalten worden ist. Phellandren war nicht nachweisbar[1]).

Im Vorlauf des Öls ist auch ein Alkohol enthalten, der von Schimmel & Co.[2]) als Äthyl-n-amylcarbinol erkannt worden ist.

Eine Fraktion von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8521, $\alpha_D - 52° 26'$, $n_{D20°}$ 1,45991, wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Der aus dem Phthalat zurückgewonnene Alkohol zeigte die Konstanten: Sdp. 56° (3,5 mm), $d_{15°}$ 0,8279, $\alpha_D + 6° 17'$, $n_{D20°}$ 1,42775. Nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck hatten sich die Eigenschaften kaum geändert: Sdp. 178,5 bis 179,5°, $d_{15°}$ 0,8276, $\alpha_D + 6° 26'$, $n_{D20°}$ 1,42755. Das α-Naphthylurethan des Alkohols schmilzt bei 81 bis 82°. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure bildete sich ein Keton, das nicht mit Bisulfit reagierte. Das aus dem Semicarbazon (Smp. 117°) regenerierte Produkt hatte die Eigenschaften: Sdp. 170°, $d_{15°}$ 0,8255, $\alpha_D + 0° 22'$, $n_{D20°}$ 1,41556. Außer der geringen optischen Aktivität, die von einer minimalen Verunreinigung herzurühren scheint, hatte das Keton die Konstanten des Äthyl-n-amylketons (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°). Hierdurch war bewiesen, daß in dem Alkohol d-Äthyl-n-amylcarbinol, $C_2H_5CH(OH)C_5H_{11}$, vorlag.

Bei der weiteren Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure entstand n-Capronsäure.

---

[1]) Yakugakuzasshi **307** (1910), 141; Journ. de Pharm. et Chim. VII. 1 (1910), 549.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 100.

Der Vergleich mit dem von Schimmel & Co.[1]) synthetisch aus n-Capronaldehyd und Äthylmagnesiumjodid erhaltenen Äthyl-n-amylcarbinol bestätigte die Identität beider.

Neben dem gewöhnlichen l-Menthol enthält das japanische Pfefferminzöl ein isomeres in ganz kleinen Mengen, das von den Entdeckern Neomenthol genannt worden ist. R. H. Pickard und W. O. Littlebury[2]) hatten von Schimmel & Co. eine Fraktion von japanischem Pfefferminzöl erhalten, die soviel wie möglich von Menthol befreit war, und die nach Wegnahme des Vor- und Nachlaufs mit der gleichen Menge Benzoylchlorid erwärmt worden war. Nachdem die Reaktion beendet und die Salzsäure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt war, wurden Menthon und andre flüchtige Substanzen mit Wasserdampf abdestilliert. Die zurückbleibenden Ester lieferten bei der Verseifung ein Alkoholgemisch, aus dem eine Fraktion von den Eigenschaften: Sdp. 80 bis 82° (4 mm), $d_{15°}$ 0,9032, $\alpha_D - 8°48'$ (Mentholgehalt ca. 90 %) erhalten wurde.

Diese Mentholfraktion führten die Autoren in das saure Phthalat über, das bei 140 bis 143° schmolz und $[\alpha]_D + 4,58°$ zeigte. Der Ester wurde 28-mal aus 95 %iger Essigsäure umkristallisiert und schmolz sodann bei 141 bis 144°, während die spezifische Drehung $+57,16°$ (in Chloroformlösung) betrug. Mit d-Neomenthylphthalestersäure gemischt, schmolz der Ester bei 142 bis 144°. Der aus dem Ester regenerierte Alkohol lieferte bei der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung l-Menthon ($[\alpha]_D - 28,33°$).

Pickard und Littlebury hatten das Neomenthol vorher neben Hexahydrothymol erhalten, als sie Thymol nach der Methode von Sabatier und Senderens reduzierten. Der Vergleich des so gewonnenen Alkohols mit dem natürlichen zeigte, daß derselbe Körper vorlag.

Ein weiterer, wenn auch unwesentlicher Bestandteil des japanischen Öls ist das Δ^1-Menthenon[3]). Schimmel & Co.[4])

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 79. Später haben R. H. Pickard und J. Kenyon (Journ. chem. Soc. **103** [1913], 1923) noch eine andre Synthese des Äthyl-n-amylcarbinols beschrieben.

[2]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 109.

[3]) O. Wallach, Liebigs Annalen **362** (1908), 272.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 79.

isolierten das Keton durch die Sulfitverbindung, aus deren Lösung sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther die nicht an Natriumsulfit gebundenen Produkte entfernten und dann mit Kalilauge das Keton in Freiheit setzten. Das auf diese Weise erhaltene Rohketon besaß folgende Eigenschaften: Sdp. 101 bis 103° (7,5 mm), $d_{15°}$ 0,9387, $\alpha_D + 0°30'$, $n_{D20°}$ 1,48675. Das durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigte Keton hatte: Sdp. 235 bis 237° (752 mm), $d_{15°}$ 0,9382, $d_{20°}$ 0,9343, $\alpha_D + 1°30'$, $n_{D20°}$ 1,48441, Mol.-Refr. gefunden 46,58, berechnet f. $C_{10}H_{16}O/\overline{1}$ 45,82.

Das Semicarbazon existiert in zwei Modifikationen. Die α-Modifikation schmilzt bei 224 bis 226°. Sie ist in Alkohol schwer löslich und läßt sich daher durch Auskochen mit absolutem Alkohol von der leichtlöslichen β-Verbindung reinigen. Die β-Modifikation, die schwerer in reinem Zustand zu erhalten ist, schmilzt bei 171 bis 172°.

Mit Hydroxylamin entstehen aus dem Keton ein normales Oxim und ein Oxaminooxim. Das Oxim erhält man durch Einwirkung der berechneten Menge Hydroxylamin. Da sich jedoch auch hierbei zum Teil schon das Oxaminooxim bildet, so ist es nötig, das Oxim von anhaftendem Oxaminooxim durch Wasserdampfdestillation zu befreien. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 107 bis 109°.

Das in derben Prismen kristallisierende Oxaminooxim schmilzt bei 164 bis 165°. Es entsteht sehr leicht bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylamin und läßt sich von dem Keton und dem Oxim wegen seiner Schwerflüchtigkeit bequem trennen.

Bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Cymol, bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig Thymol. Sämtliche Reaktionen des synthetischen Δ^1-Menthenons wurden in genau derselben Weise mit dem natürlichen Keton erhalten.

Eigenschaften. Das normale japanische Öl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, ölgetränkte Kristallmasse. In den Handel kommt das normale Öl (Unseparated), das aus lockeren Kristallen bestehende Rohmenthol (Crystals), und das von diesem getrennte flüssige Öl (Oil).

Das japanische Öl ist das billigste aller Pfefferminzöle, ist aber wegen seines bitteren Geschmacks nicht für alle Zwecke verwendbar.

NORMALES ÖL. $d_{24°}$ 0,895 bis 0,902 (= $d_{15°}$ 0,901 bis 0,909); Erstp. +17 bis +28°; α_D —29 bis —42°; $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,462; S. Z. bis 2; Estermenthol 3 bis 6 %; Gesamtmenthol 69 bis 91 %; Menthon (1 Bestimmung) 21,5 %; löslich in 2,5 bis 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert zuweilen.

FLÜSSIGES ÖL. $d_{15°}$ 0,895 bis 0,905; α_D —25 bis —35°; $n_{D20°}$ 1,459 bis 1,463; S. Z. bis 2,0; Estermenthol 4 bis 15 %; Gesamtmenthol 47 bis 68 %, meist 49 bis 55 %; Menthon 21 bis 30 %; löslich in 2,5 bis 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert meistens.

Zur Unterscheidung des japanischen Pfefferminzöls von denen andrer Herkunft wird außer der auf S. 551 beschriebenen Farbreaktion mit Eisessig eine neue empfohlen, die folgendermaßen ausgeführt wird[1]): Man erwärmt 1 ccm Öl mit 0,5 g eines Gemisches von gleichen Teilen Paraformaldehyd und Citronensäure im Wasserbade und beobachtet bei japanischem Öl keine Verfärbung, während bei amerikanischen, englischen, italienischen und sächsischen Ölen eine Purpurfärbung eintritt. Vor der Farbreaktion mit konzentrierter Essigsäure hat diese neue Prüfung den Vorzug, schneller beendet zu sein.

ENGLISCHES ODER MITCHAM-PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. In England werden zwei Sorten Pfefferminze angebaut, die grünstengelige „White mint" und die „Black mint", deren Stengel einen rötlichen Schein hat. Diese ist nach den neuesten Untersuchungen von A. und E. G. Camus[2]) als *Mentha piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus, jene als *M. piperita* var. *officinalis* forma *pallescens* Camus zu bezeichnen.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze in England geschieht auf ähnliche Weise, wie dies in Nordamerika und in Japan der Fall ist[3]). Auch hier wird das Kraut aus Wurzeln, nicht aus

[1]) Perfum. Record 2 (1911), 275.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1911, 3.

[3]) Über die Kultur der englischen Pfefferminze vgl. The Chemists' and Druggists' Diary 1908, 237; Umney, Perfum. Record 1 (1910), 292; W. A. Bush, Americ. Perfumer 8 (1913), 122.

Samen gezogen. Nachdem das Land bearbeitet und im Winter gedüngt ist, werden die Pflanzen im Mai eingesetzt. Die Pflanzung bleibt 4 bis 5 Jahre bestehen; die beste Ausbeute liefert sie im zweiten Jahre. Nach dem vierten bis fünften Jahre ist das Land einige Jahre zur Bestellung mit Minze nicht geeignet[1]). Die Ernte findet jährlich einmal statt und beginnt gewöhnlich in der dritten Augustwoche. Das Kraut wird vor der Destillation auf Matten ausgebreitet und etwas getrocknet, ehe es in die Blase kommt.

Pfefferminzölkultur und Öldestillation haben ihren Sitz in den Grafschaften Kent, Surrey, Hertfordshire, Suffolk, Cambridgeshire und Lincolnshire, in der Umgebung der Ortschaften Mitcham, Waddon, West Croydon, Wallington, Carshalton, Ewell, Dorking, Leatherhead, Caterham, Chelsfield, Long Melford, Elsenham, Hitchin und Market Deeping. Die mit Pfefferminze bebaute Gesamtfläche in den Mitchamdistrikten wird auf 450 bis 500 Acres geschätzt. Ungefähr 50 Acres sind mit der bevorzugten sogenannten „Weißen Minze" bepflanzt. Die Gesamtproduktion der genannten Distrikte wird schätzungsweise mit 20000 lbs. angegeben; statistische Aufzeichnungen existieren nicht.

Destillation. Es wird zum Teil noch mit der alten, mit direktem Feuer geheizten Blase gearbeitet, meist aber jetzt mit großen, mit Dampf betriebenen Destillierapparaten[2]), die $^1/_2$ bis $1\,^1/_2$ Tonnen Kraut aufzunehmen vermögen. Eine Destillation dauert gewöhnlich 5 Stunden, doch geht die Hauptmenge des Öls in den ersten 2 Stunden über.

Ein Acre liefert 4 bis 6 Tonnen Kraut. Aus einer Tonne erhält man $2\,^1/_2$ bis 6 lbs. Öl. Die Angaben über die Ölausbeute von 1 Acre schwanken zwischen 10 und 30 lbs. Nach H. J. Henderson[3]) geben Pflanzen, die an freien, sonnigen Orten wachsen, bedeutend mehr Öl als solche, die von feuchten, schattigen Stellen geerntet sind. Im ersten Fall wurde aus frischem Kraut 0,409 %, im zweiten nur 0,1 % Öl erhalten.

---

[1]) Journal of the Board of Agriculture **15** (1908), Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 96.

[2]) Vgl. J. C. Shears, Perfum. Record **1** (1910), 96.

[3]) Chemist and Druggist **79** (1911), 216.

Eigenschaften. Das englische Öl, meist als Mitcham Pfefferminzöl bezeichnet, wird wegen seines feinen Aromas und Geschmacks sehr hoch geschätzt. Da jetzt in andern Ländern ebenso gute Öle hergestellt werden, hat das englische seine frühere, alles überragende Stellung eingebüßt. d_{15° 0,901 bis 0,912; α_D — 21 bis — 33°; n_{D20° 1,460 bis 1,463; S. Z. bis 1,6; Estermenthol 3 bis 21 % (3 bis 8 % bei Ölen der weißen und 13 bis 21 % bei Ölen der schwarzen Minze); Gesamtmenthol 48,5 bis 68 %; Menthon 9 bis 12 % (nur wenige Bestimmungen!); löslich in 2 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung ist in vereinzelten Fällen mehr oder weniger opal bis trübe.

Zusammensetzung. F. A. Flückiger und F. B. Power[1]) isolierten aus englischem Pfefferminzöl zwei linksdrehende Terpene vom Sdp. 165 bis 170° (Gemisch von Pinen und Phellandren?), und von 173 bis 176° (Gemisch von Phellandren und Limonen?), sowie ein zwischen 255 bis 260° siedendes, rechtsdrehendes Sesquiterpen (wahrscheinlich Cadinen). J. C. Umney[2]) wies Phellandren durch die Nitritreaktion nach und konstatierte, daß die mit Menthol zu Estern verbundenen Säuren dieselben sind, wie beim amerikanischen Öl, nämlich Essigsäure und Isovaleriansäure.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei einer genauen Untersuchung des englischen Öls auch ein großer Teil der im amerikanischen Pfefferminzöl vorkommenden Substanzen aufgefunden werden würde.

FRANZÖSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft und Gewinnung. In Frankreich wird Pfefferminze zur Ölgewinnung im Département Alpes-Maritimes bei Grasse, Cannes, Vence, Cagnes und bei Villeneuve-Loubet, einem Ort, der als Hauptzentrum der Kultur zu betrachten ist[3]), angebaut; ferner im Département Basses-Alpes bei Entrevaux, Barrême und Castellane, in Var bei Fayence und in Haute-Garonne bei Revel am Montagne noir. Bedeutende Kulturen finden sich in

[1]) Pharmaceutical Journ. III. 11 (1880), 220. — Arch. der Pharm. **218** (1881), 222.

[2]) Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 123 und **57** (1896), 103.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1906**, 34.

Vaucluse. Während in England von 1 ha nur 11 bis 17 kg Öl gewonnen werden, soll man in Frankreich von derselben Fläche 50 kg erzielen können[1]), dabei geben im Durchschnitt 400 kg Kraut 1 kg Öl oder 0,25 %[2]). Die schwarze oder rote Pfefferminze gibt sogar 0,33 %[3]). In Grasse allein werden jährlich 4000 bis 5000 kg Öl hergestellt[4]). In Vaucluse bedecken die Anpflanzungen 250 bis 300 ha[5]). In Revel werden jährlich 60000 kg Kraut destilliert[1]).

Es scheint, daß in Frankreich jetzt allgemein der Anbau von englischen Pfefferminzpflanzen bevorzugt wird. Bei Grasse werden von Roure-Bertrand Fils[6]) sowohl die weiße Minze, *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *pallescens* Camus, als auch die schwarze oder rote Minze, *M. piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus, kultiviert, während in Vaucluse[5]) nur die letztgenannte Abart gezogen wird.

Anleitungen für die französische Pfefferminzkultur, die sich ursprünglich auf den Grasser Bezirk beschränkte und sich später im Tal des Var bis Entrevaux ausdehnte, geben L. Belle[7]) sowie A. Rolet[8]), Professor an der Gartenbauschule in Antibes.

Die als „Menthe basiliquée" bezeichnete Entartung der Pfefferminzpflanze, die eine erhebliche Qualitätsverschlechterung des Öls zur Folge hat, wird, wie E. Charabot und C. Ebray[9]) sowie M. Molliard[10]) nachgewiesen haben, durch einen tierischen Parasiten (*Eryophyes Menthae* Molliard) hervorgerufen.

Die Entwicklung des Öls in der Pfefferminzpflanze ist von E. Charabot und A. Hébert[11]) studiert worden. Dieselben Autoren haben Versuche angestellt über den Einfluß, den Koch-

---

[1]) Perfum. Record **2** (1911), 13; **5** (1914), 7.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1902**, 38.

[3]) *Ibidem* Oktober **1911**, 40.

[4]) *Ibidem* Oktober **1907**, 44.

[5]) Perfum. Record **1** (1910), 294.

[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 11.

[7]) Journ. Parfum. et Savonn. **20** (1907), 80; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 72.

[8]) Parfum. moderne **7** (1914), 73.

[9]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 117.

[10]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1905**, 3.

[11]) Compt. rend. **130** (1900), 257, 518; **138** (1904), 380.

salz, Natronsalpeter und andre Salze auf das Wachstum der Pflanzen ausüben[1]).

Zusammensetzung. Durch fraktionierte Destillation des verseiften französischen Pfefferminzöls haben Roure-Bertrand Fils[2]) folgende Bestandteile abscheiden und kennzeichnen können: 1. Isovaleraldehyd (Ammoniakverbindung, Smp. 56 bis 58°). 2. Isoamylalkohol (Sdp. 132; Oxydation zu Isovaleraldehyd). Ob der Alkohol frei oder als Ester vorhanden ist, ist noch nicht festgestellt. 3. l-α-Pinen (Sdp. um 155°; Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°). 4. Δ^{8}-p-Menthen (nicht bestimmt nachgewiesen). 5. Cineol. 6. l-Menthol. 7. d-Menthon. Nach einer früheren Mitteilung derselben Firma[3]) enthält das Öl Essigsäure- und Valeriansäureester.

Eigenschaften[4]). d_{15° 0,910 bis 0,927; α_D — 5 bis — 35°; n_{D20° 1,462 bis 1,471; S. Z. bis 1; Estermenthol 4 bis 21 %; Gesamtmenthol 45 bis 70 %; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Mehrzusatz meist Opalescenz bis Trübung; manche Öle lösen sich schon in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Hand in Hand mit den krankhaften äußerlichen Veränderungen, die durch Insektenstiche an den als Menthe basiliquée (siehe oben) bekannten Pflanzen hervorgerufen werden, geht eine Änderung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des ätherischen Öls, indem das spezifische Gewicht steigt, die sonst bestehende Linksdrehung in Rechtsdrehung verkehrt wird und der Mentholgehalt nicht unbeträchtlich sinkt. d_{15° 0,924 bis 0,935; α_D + 4 bis + 7°; n_{D20° 1,471 bis 1,473; Estermenthol 8 bis 11 %; Gesamtmenthol 40 bis 42 %.

Die Eigenschaften von 2 verschiedenen, in Südfrankreich gebauten Varietäten sind von Roure-Bertrand Fils[5]) festgestellt worden. Was botanisch hier unter der Bezeichnung „Gewöhnliche Pfefferminze" zu verstehen ist, geht aus der Ver-

---

[1]) Compt. rend. **132** (1901), 159; **134** (1902), 181, 1228; **136** (1903), 160, 1009, 1678. — Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 204, 914; **29** (1903), 612, 698.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1909**, 40.

[3]) *Ibidem* März **1900**, 17. — Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 117.

[4]) Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 66; Oktober **1906**, 61 und Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1908**, 23; Oktober **1909**, 14.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 39.

öffentlichung nicht deutlich hervor. Die „Rote Pfefferminze“ ist *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* forma *rubescens* Camus.

	Gewöhnliche Pfefferminze		Rote Pfefferminze	
$d_{15°}$	0,9191	0,9184	0,9170	0,9136
α_D	— 10° 54′	— 8° 2′	— 16° 38′	— 13° 44′
Löslichkeit in 80 %igem Alkohol	1 Vol., dann Trübung	—	1 Vol., dann Trübung	—
S. Z.	0,8	0,8	1,0	1,2
E. Z.	40,5	31,7	18,9	17,5
Menthylacetat	14,3 %	11,2 %	6,7 %	6,2 %
E. Z. nach Actlg.	160,8	169,1	180,2	185,6
Gesamtmenthol	50,9 %	53,9 %	58,0 %	60,0 %
Freies Menthol	39,6 %	45,1 %	52,8 %	55,1 %
Menthongehalt	7,3 %	—	16,8 %	—

Aus trocknen, während des Wachstums der Pflanzen abgefallenen Pfefferminzblättern (von *Mentha piperita*) hat J. Muraour[1]) in einer Ausbeute von 0,4 bis 0,5 % ein gelbes Öl erhalten, das im Geruch an japanisches Pfefferminzöl erinnerte und folgende Konstanten aufwies:

	Muster I	Muster II
$d_{15°}$	0,913	0,911
α_D	— 38° 18′	— 40° 4′
Menthylacetat	33,16 %	40,31 %
Gesamtmenthol	43,99 %	45,67 %
	Löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols.	Löslich in 2,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Die Grenzwerte, die Muraour in seiner Abhandlung für normales Öl angibt, sind viel zu eng gezogen und deshalb unzutreffend. Daher sind auch die Schlußfolgerungen, die er aus dem Verhalten verschiedener von ihm untersuchter Ölmuster zieht, hinfällig.

ITALIENISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft und Gewinnung. Während früher, und z. T. auch jetzt noch, in Italien eine Minze unbestimmter Herkunft gezogen wurde, werden seit einiger Zeit an verschiedenen Orten, z. B.

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 9 (1911), 66.

in Pancalieri in Piemont, englische Mitcham-Pflanzen sowohl der weißen[1]) als auch der schwarzen Varietät[2]) angebaut. Die Ölausbeute aus frischem Kraut beträgt 0,02[1]) bis 0,025 %[2]). Im Jahre 1910 wurden 4000 kg[1]), nach einer andern Angabe 10000 kg italienisches Mitcham-Öl, wie es zum Unterschied vom Piemonteser Öl, d. h. dem Öl aus der alten Pflanze, heißt, erzeugt. 1 ha der italienischen Mitcham-Pflanzen soll 50 kg Öl liefern, die gleiche Fläche der einheimischen Pflanze aber nur 30 kg[2]). Eine Blasenfüllung beträgt 350 kg, das frische, blühende Kraut liegt auf einem Rost; die Destillation geschieht entweder mit Dampf[1]) oder über freiem Feuer[2]). Ein Versuch, englische Pfefferminzpflanzen in Messina zu bauen, wurde bald wieder aufgegeben[3]).

Eigenschaften[4]). $d_{15°}$ 0,909 bis 0,926; α_D —2° 30′ bis —26° 51′; $n_{D20°}$ 1,462 bis 1,468; S. Z. bis 0,6; Estermenthol 3,3 bis 10,4 %; Gesamtmenthol 44 bis 67 %; Menthon 8 bis 21 %. Die Öle lösen sich gewöhnlich klar in 3 bis 7 Vol. 70 %igen Alkohols, auf weiteren Zusatz tritt meist Opalescenz bis Trübung ein; in einigen Fällen war mit 70 %igem Alkohol überhaupt keine vollständige Lösung zu erzielen.

Das Öl der oben erwähnten, in Messina kultivierten Pfefferminze ist von J. C. Umney und C. T. Bennett[5]) untersucht worden. Bemerkenswert sind die Unterschiede der zu verschiedenen Zeiten destillierten Öle. Das vom ersten (Juli-) Schnitt erzielte Öl (Ausbeute 0,4 %) verhielt sich folgendermaßen: d 0,908 und 0,906, α_D — 14 und — 21°, Gesamtmenthol 40 und 41,6 %, freies Menthol 36,2 und 36,9 %, Ester (als Menthylacetat berechnet) 4,8 und 6 %, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Ein Öl vom zweiten (Dezember-) Schnitt hatte die Eigenschaften: d 0,920, α_D — 23°, Gesamtmenthol 70,5 %, freies Menthol 47,4 %, Ester 29,4 %, nicht löslich in 70 %igem, löslich in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) W. S. Flick, Perfum. Record 2 (1911), 136.

[2]) Parfum. moderne 3 (1911), 116.

[3]) Perfum. Record 2 (1911), 13.

[4]) Vgl. auch Anm. 1 und 2 sowie L. Bourdet, Bull. Sciences pharmacol. 18 (1911), 392.

[5]) Chemist and Druggist 66 (1905), 945; 67 (1905), 970.

DEUTSCHES PFEFFERMINZÖL.

Das sächsische Pfefferminzöl wird von keinem der andern Handelssorten an Feinheit des Aromas und Geschmacks übertroffen. Es ist das teuerste aller Pfefferminzöle. Da seine Produktion jährlich nur einige hundert Kilo beträgt, so kommt es für den Weltmarkt weniger in Betracht. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,915; α_D —23 bis —37°; $n_{D20°}$ 1,458 bis 1,469; S. Z. bis 1,3; Estermenthol 2,8 bis 20,8 %; Gesamtmenthol 48 bis 81 %; Menthon 12 bis 23 %. Löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m., die verdünnte Lösung ist bisweilen schwach getrübt.

Das in Gnadenfrei in Schlesien in beschränktem Maße destillierte Pfefferminzöl gehört zu den besten Pfefferminzölen und ist in seinen Eigenschaften dem sächsischen sehr ähnlich.

Aus den für Medizinalzwecke nicht geeigneten Abfällen des in Cölleda, Ringleben (Thüringen) und an andern Orten gebauten Pfefferminzkrautes wird ein Öl von meist minderwertiger Beschaffenheit und unangenehmem, krauseminzartigem Nebengeruch gewonnen. $d_{15°}$ 0,899 bis 0,930; α_D —27 bis —34°. In 70 %igem Alkohol ist dies Öl gewöhnlich nicht klar löslich.

RUSSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Ebensowenig wie das französische, italienische oder deutsche Pfefferminzöl gelangt das in verschiedenen Teilen Rußlands gewonnene Öl auf den Weltmarkt, da es hauptsächlich im Inland verbraucht wird. Hergestellt wird es im Gouvernement Tambow[1]), in Kaukasien[2]) und in der Ukraine[3]), vornehmlich im Gouvernement Poltawa[4]), wo die Jahresproduktion auf etwa 9000 kg geschätzt wird.

Wie J. Maisit[2]) mitteilt, wird in Kaukasien in dem am Schwarzen Meere gelegenen Kreise Sotschi in ca. 500 m Höhe hauptsächlich die schwarze Varietät der englischen Minze kultiviert und in neubeschafften, modernen Destillationsanlagen auf Öl verarbeitet. Aus dem getrockneten Kraut der blühenden Pflanze werden nach Angaben der Produzenten etwa 1,6 bis 1,7 % Rohöl gewonnen.

---

[1]) J. Schindelmeiser, Apotheker Ztg. **21** (1906), 927.
[2]) J. Maisit, Arch. der Pharm. **249** (1911), 637.
[3]) Perfum. Record **5** (1914), 314.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **28** (1915), III. 517.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,904 bis 0,920; α_D —17 bis —26°; Estermenthol 3 bis 11 %; Gesamtmenthol 50 bis 58 %; Menthon (eine Bestimmung) 16,35 %; meist löslich in 70 %igem Alkohol. Zwei in Kaukasien hergestellte Öle hatten folgende Eigenschaften[1]:

Öl aus	$d_{20°}$	α_D	S. Z.	Ester-Menthol	Freies Menthol	Gesamt-Menthol
1-jährigen Pflanzen	0,912	—17°42′	0,57	6,57 %	42,44 %	49,01 %
2-jährigen Pflanzen	0,913	—17°57′	0,56	8,74 %	41,33 %	50,07 %

Zusammensetzung. Ein russisches, im Gouvernement Kasan destilliertes Pfefferminzöl ist von G. Andres und A. Andreef[2]) untersucht worden. Außer Menthol enthielt es rechtsdrehendes Menthon, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden optisch Isomeren, bei denen die rechtsdrehende Modifikation überwog. Die von 158 bis 160° siedende Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ mit einem Terpen (Pinen?) hindeuten. Die Autoren nehmen deshalb im Öl ein Menthen an, das sie aber nicht im reinen Zustand zu isolieren vermochten. Die Fraktion vom Sdp. 173 bis 175° enthielt l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 102°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Dichlorhydrat, Smp. 49,5 bis 50°).

J. Schindelmeiser[3]) wies in einem aus dem Gouvernement Tambow stammenden Öl i-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidin, Smp. 118°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125 bis 126°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Carvoxim, Smp. 92 bis 93°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung, Smp. 57°), ein Gemenge von l- und d-Menthon, in dem die linksdrehende Verbindung überwog und endlich Menthol und dessen Essigsäure- und Valeriansäureester nach. Phellandren und das von Andres und Andreef angeblich gefundene Menthen waren nicht zugegen.

DALMATINER PFEFFERMINZÖL.

Schimmel & Co.[4]) haben eine Anzahl Pfefferminzöle untersucht, die J. Giaconi in Triest aus in Dalmatien kultivierter

[1]) J. Maisit, Arch. der Pharm. **249** (1911), 637.

[2]) Berl. Berichte **25** (1892), 609. — G. Andres, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **29** (1890), 341.

[3]) Apotheker Ztg. **21** (1906), 927.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 69.

französischer Pfefferminze destilliert hatte. Sie waren größtenteils aus frischem Kraut gewonnen und teils roh, teils rektifiziert. Die Rohöle zeigten einen eigentümlichen, poleiartigen Nebengeruch, der sich aber offenbar durch Rektifizieren beseitigen läßt, denn bei den rektifizierten Ölen war er nicht mehr zu beobachten, sodaß diese für Likörfabrikation und Parfümerie in Frage kommen könnten. Die Konstanten bewegten sich innerhalb folgender Grenzen:

	Rohöle	Rektifizierte Öle
$d_{15°}$	0,9074 bis 0,9127	0,9094 bis 0,9141
α_D	$-15°45'$ bis $-20°58'$	$-11°45'$ bis $-18°12'$
$n_{D20°}$	1,46229 bis 1,46684	1,46041 bis 1,46783
S. Z.	0 bis 1,9	0 bis 1,0
Estermenthol	3,4 bis 4,8 %	2,6 bis 3,8 %
Gesamtmenthol	46,3 bis 54,2 %	39,6 bis 54,1 %
Löslich in 70%igem Alkohol	2,8 bis 3,4 Vol. und mehr, in der Verdünnung meist Opalescenz.	2,8 bis 3 Vol. und mehr, nur in einem Falle zeigte die verdünnte Lösung Opalescenz.

UNGARISCHES PFEFFERMINZÖL.

In der mit der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Klausenburg-Kolozsvár verbundenen Heilpflanzenversuchsstation sind eine Reihe in Ungarn destillierter Pfefferminzöle untersucht worden, über die K. Irk[1]) berichtet.

Das ungarische Pfefferminzöl steht dem amerikanischen am nächsten. Es ist zu 1,17 % in der Pflanze (im trocknen Zustand?) enthalten und zeigt folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9014 bis 0,9192, α_D $-26,15$ bis $-32,40°$, $n_{D20°}$ 1,4632 bis 1,4769, Estermenthol 8 bis 12,8 %, Gesamtmenthol 56,4 bis 65,2 %, Menthon 7,4 bis 13,2 %, löslich in 2 bis 5 Vol. 70 %igem, 1 bis 2 Vol. 80 %igem und 0,5 Vol. 90 %igem Alkohol.

BÖHMISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein in Böhmen destilliertes Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,905, α_D $-27°22'$, Estermenthol 8,7 %, Gesamtmenthol 59,9 %[2]). Löslich in 70 %igem Alkohol.

[1]) Kisérletügyi Közlemények **13** (1910), 3. f. böl. und 4. f. böl. Bericht aus dem chemischen Laboratorium der Heilpflanzenversuchsstation der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 95; Oktober **1911**, 72.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 50.

CHINESISCHES PFEFFERMINZÖL.

In China wird Pfefferminzöl in der Gegend von Hongkong in anscheinend nicht unbedeutender Menge gewonnen[1]). Die Stammpflanze ist wahrscheinlich *Mentha canadensis* var. *glabrata* Gray[2]). Es liegen nur zwei Untersuchungen[3]) vor, die sich möglicherweise auf dasselbe Öl beziehen. $d_{15°}$ 0,918; α_D — 44° 2′ und — 44° 40′; Estermenthol 12,6 und 13,5 %; Gesamtmenthol 64,0 und 64,2 %; löslich in 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

820. Feldminzöl.

Aus dem trocknen Kraut der Feldminze, *Mentha arvensis* L., wurden von Schimmel & Co. 0,22 % Öl erhalten. $d_{15°}$ 0,857; α_D — 2° 44′.

821. Öl von Mentha arvensis var. glabrata.

Aus der in Süd-Dakota wachsenden *Mentha arvensis* var. *glabrata* Gray hat F. Rabak[4]) ein ätherisches Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,8 %, berechnet auf frisches Kraut. Der Geruch des blaßgelben Produkts war pfefferminzähnlich, ließ aber auch auf die Anwesenheit von Pulegon schließen; der Geschmack war stark pfefferminzartig und scharf. Das ohne Trübung im halben Volumen 90 %igen Alkohols lösliche Öl zeigte folgende Konstanten: d 0,9267, α_D + 16° 27′, S. Z. 2,6, E. Z. 13,1, entsprechend einem Gehalt von 4,6 % Ester $C_{10}H_{19}OCOCH_3$, E. Z. nach der Actlg. 47, entsprechend 13,57 % Alkohol $C_{10}H_{19}OH$. Es gelang nicht, mit Fuchsinlösung oder mit Nesslers Reagens Aldehyde nachzuweisen.

822. Canadisches Minzöl.

Die in Nordamerika wild wachsende *Mentha canadensis* L. (Wild Mint) gibt bei der Destillation ein Öl von rötlichgelber Farbe und starkem, an Polei erinnerndem Geruch. Ausbeute

[1]) Daily Cons. and Trade Rep., Washington **17** (1914), Nr. 56, S. 906.

[2]) Perfum. Record **4** (1913), 33.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 78. — Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 434.

[4]) Midland Drugg. and pharm. Review **43** (1909), 5.

aus trocknem Kraut 1,23 %[1]). $d_{15°}$ 0,943[1]); $d_{20°}$ 0,927 bis 0,935[2]); $\alpha_D + 16° 11'$ bis $+ 20° 32'$. Klar löslich im doppelten Volumen 70 %igen Alkohols[2]).

Das Öl enthält nach F. M. Gage[2]) Pulegon, dessen Anwesenheit durch die Darstellung der von Baeyer zu dem Zweck empfohlenen Bisnitrosoverbindung nachgewiesen wurde. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, über den Baeyer keine Angaben macht, liegt nach Beobachtungen von Gage bei 81,5°. Außer Pulegon enthält das Öl wahrscheinlich kleine Mengen von Thymol oder Carvacrol.

823. Öl von Mentha javanica.

Über javanisches Minzöl von *Mentha javanica* Bl. (*Mentha lanceolata* Benth.), die nahe verwandt mit *Mentha canadensis* L. ist und auch als Varietät von *Mentha arvensis* L. angesehen wird, hat zuerst P. van der Wielen[3]) Mitteilung gemacht. Es besaß einen angenehmen, aber nicht typisch pfefferminzartigen Geruch, bitteren Geschmack und hellgrüne Farbe. $d_{15°}$ 0,9214; $[\alpha]_D + 4° 40'$; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Beim Abkühlen auf —60° erstarrte das Öl teilweise, war aber schon bei —15° wieder flüssig. Es enthielt viel Pulegon und nur wenig oder gar kein Menthol und Menthon.

Vermutlich von derselben Pflanze stammte ein von Dr. Carthaus in Java dem Botanischen Institut in Buitenzorg[4]) übersandtes Minzöl. Es hatte ein spez. Gewicht von 0,974 (26°), eine optische Drehung von $\alpha_{D26°}$ 12° 28' (Vorzeichen fehlt), einen anscheinenden Gehalt an Estermenthol von 5,2 % und an Gesamtmenthol von 44,9 %.

Wahrscheinlich identisch mit diesem Öl war ein Destillat, das Carthaus an Schimmel & Co.[5]) gesandt hatte. Es war von blaßgelber Farbe und eigentümlichem, auch nicht entfernt an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es enthielt etwa 55 % einer mit neutralem Natriumsulfit reagierenden, wahrscheinlich aus Pulegon bestehenden Verbindung; die nicht mit Natriumsulfit

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 45.

[2]) Pharm. Review **16** (1898), 412.

[3]) Pharm. Weekblad **41** (1904), 1081; Apotheker Ztg. **19** (1904), 930.

[4]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië **1906**, 45. Batavia 1907.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 103.

in Reaktion getretenen Anteile rochen ausgesprochen nach Linalool. $d_{15°}$ 0,9792; $\alpha_D + 11° 15'$; S. Z. 0,7; E. Z. 19,0; E. Z. nach Actlg. 45,6; löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Von ganz andrer Beschaffenheit war das javanische Minzöl, das von Roure-Bertrand Fils[1]) untersucht worden ist. Als Stammpflanze wird *Mentha arvensis* var. *javanica* genannt. $d_{15°}$ 0,9979; $\alpha_D + 0° 24'$; S. Z. 69,8 (!); E. Z. 49,7 = 13,8 %, ber. auf Estermenthol; E. Z. nach Actlg. 153,3 = 48,2 %, ber. auf Gesamtmenthol; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Wegen des ungewöhnlich hohen Säuregehalts sind alle Konstanten mit Ausnahme der Dichte an dem zuvor neutralisierten Öl bestimmt worden. Beim Abkühlen des dunkelgelben Öls trat keine Mentholabscheidung ein, selbst nicht nach dem Impfen mit einigen Mentholkriställchen. Aldehyde und Ketone enthielt das Öl nicht, oder höchstens Spuren davon, woraus hervorgeht, daß es mit den oben beschriebenen Ölen keine Ähnlichkeit hat.

Die im Botanischen Institut in Buitenzorg beobachtete Ölausbeute aus trocknem Kraut von *Mentha arvensis* var. *javanica* betrug nach M. Greshoff[2]) etwa 1 %. $d_{26°}$ 0,943; α_D des Öls aus Pflanzen vom ersten Schnitt $+ 10° 18'$, aus Pflanzen vom zweiten Schnitt $+ 1° 24'$.

824. Öl von Mentha aquatica.

Aus dem trocknen Kraut der Wasserminze, *Mentha aquatica* L., erhielten Schimmel & Co.[3]) bei der Destillation 0,34 % ätherisches Öl von gelblichgrüner Farbe und poleiartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,880; $\alpha_D - 2° 14'$.

Ganz andre Eigenschaften hatte ein Öl[4]), das von derselben Firma auf Wunsch von Prof. Tschirch aus ganz zuverlässig bestimmtem, trocknem Kraut in einer Ausbeute von 0,8 % erhalten worden war. Die Farbe war blaßgelb, der Geruch schwach minzig. $d_{15°}$ 0,9553; $\alpha_D + 64° 56'$; $n_{D20°}$ 1,48276.

Wiederum verschieden war ein ungarisches Öl von *Mentha aquatica*, das nach K. Irk[5]) folgende Konstanten zeigte: $d_{4°}^{15°}$ 0,9603,

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 65.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 88.

[3]) *Ibidem* Oktober **1889**, 55.

[4]) *Ibidem* April **1913**, 70.

[5]) Kiserletügyi Közlemenyek **14** (1911); Pharm. Zentralh. **52** (1911), 1113; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 88.

α_{D20° + 22,73°, n_{D20° 1,4900, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl hatte eine dunkelstrohgelbe Farbe und besaß einen angenehmen, an Poleiöl erinnernden Geruch.

Mit Poco-olie (*Minjak poko* oder *Minjak poho)* wird auf Java[1]) das von China eingeführte Öl von *Mentha aquatica* L. (chinesisch *Loeng noo poho* oder *Loeng nao poko*)[2]) bezeichnet. Ein dem Botanischen Institut in Buitenzorg eingesandtes, echtes Pocoöl hatte d_{26° 0,909 und α_{D26° — 42° 20′.

Synonym mit *Mentha aquatica* L. ist *Mentha citrata* Ehrh., eine Pflanze, die in Florida unter dem volkstümlichen Namen „Bergamottminze" bekannt ist[3]). Das aus jungen, nicht blühenden, frischen Pflanzen (ohne Wurzel) in einer Ausbeute von etwa 0,2 % erhaltene Öl war von blaßgelber Farbe und besaß einen angenehmen, an Lavendelöl noch mehr als an Bergamottöl erinnernden Geruch: d_{15° 0,8826, α_D — 5° 35′, E. Z. 31,28 = 10,95 % Linalylacetat; löslich in 2 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols.

Von derselben Pflanze stammte ein Destillat aus erfrorenen Blättern, das in etwa der gleichen Ausbeute erhalten worden war, in seinen Eigenschaften aber von dem vorstehenden Öl abwich: d_{15° 0,8895, α_D — 1° 41′, E. Z. 111,28 = 38,95 % Ester (berechnet auf Linalylacetat); löslich in 2 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols.

Infolge des höheren Estergehalts war der Geruch nach Linalylacetat hier noch stärker als bei dem vorigen Öl. Worauf die recht beträchtlichen Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Destillate zurückzuführen sind, ist unbekannt.

825. Krauseminzöl.

Oleum Menthae Crispae[4]). — Essence de Menthe Crépue. — Oil of Spearmint.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel amerikanisches, englisches, deutsches und russisches Krauseminzöl. Die bo-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 88. — Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, **1906**, 45. Batavia 1907.

[2]) Bull. van het Koloniaal Museum te Haarlem No. 42, S. 179. Amsterdam 1909.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 98.

[4]) Krauseminzöl wurde früher, z. B. in der Londoner Pharmacopoeia für 1788, als *Oleum Menthae Sativae* bezeichnet. E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. **94** (1915), 229.

tanische Herkunft der zur Gewinnung dieser Öle dienenden Pflanzen ist verschieden. Als Krauseminzen bezeichnet man nämlich eine große Anzahl krausblättriger Minzen mit Krauseminzgeruch, deren botanische Nomenklatur- und Verwandtschaftsverhältnisse äußerst verwickelt sind, die aber jetzt durch A. Tschirch, J. Briquet und andre[1]) als völlig aufgeklärt gelten können.

In Nordamerika (Michigan, Indiana, New York) und in England werden als „Spearmint" eine große Anzahl von Varietäten von *Mentha spicata* Huds. (*M. viridis* L.) kultiviert, so in Nordamerika *M. spicata* Huds. var. *tenuis* (Mchx.) Briq. und in England *M. spicata* Huds. var. *trichoura* Briq. In Deutschland (und auch in Korneuburg und Klausenburg) wird hauptsächlich *M. spicata* Huds. var. *crispata* (Schrad.) Briq., seltener *M. longifolia* Huds. var. *undulata* Briq. gebaut. Eine russische Krauseminze aus dem Gouvernement Poltawa stammte nach Tschirch von *M. verticillata* L. var. *strabala* Briq., eine nicht krause Form war *M. verticillata* var. *ovalifolia* H. Br.

Gewinnung. Krauseminzöl wird in großem Umfang in den Vereinigten Staaten (wo es auch Grünminzöl heißt) destilliert, hauptsächlich in Michigan und in Indiana, und in den letzten Jahren in rasch steigenden Mengen. Der früher in Wayne County (New York) betriebene Anbau hat seit 1911 fast ganz aufgehört. In den zuerst genannten beiden Staaten waren bebaut[2]) 1908 800 Acres, 1910 1462, 1911 1726, 1912 2057, 1913 3500 Acres. Da ein Acre etwa 20 lbs. Öl liefert[3]), so würden 1913 etwa 70000 lbs. Krauseminzöl in jenen Staaten gewonnen worden sein. Die Erzeugung in Deutschland ist unbedeutend, ebenso in England, wo gegenwärtig nur 300 Acres mit Krauseminze bestellt werden, die sicher nicht ausschließlich der Öldestillation dienen. Über die Größe der Produktion in Österreich-Ungarn gibt es keine Angaben. Was Rußland anbetrifft, so beträgt die Ölgewinnung in der Ukraine[4]) 1000 lbs. und im epiphanischen Kreise des

---

[1]) A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 1100.

[2]) Berichte von Schimmel & Co. 1908 bis 1914.

[3]) Twentieth annual report of the bureau of labor of the State of Michigan, p. 447.

[4]) Perfum. Record 5 (1914), 314.

Gouvernements Tula[1]) nach einer aber ganz unglaubwürdigen Angabe 200000 kg.

Kultur. Die Kultur der Krauseminze ist dieselbe wie die der Pfefferminze. In Korneuburg[2]) brachte ein Ar ungedüngten Landes 8,6 kg, dieselbe Fläche gedüngten Landes 15,87 kg trocknes Kraut. In Klausenburg[3]) wurden 3 Schnitte im Jahr erzielt; der dritte Schnitt hatte keinen ungünstigen Einfluß auf die Überwinterung.

Eigenschaften. Grünminz- und deutsches Krauseminzöl sind einander so ähnlich, daß im Handel kein Unterschied zwischen beiden gemacht wird. Es bildet eine farblose, gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem charakteristischen, durchdringenden, anhaftenden, widerlichen Geruch der Krauseminze. Durch Alter und durch Stehen an der Luft wird das Öl dicker und dunkler.

AMERIKANISCHES UND DEUTSCHES ÖL. $d_{15°}$ 0,920 bis 0,940; α_D —34 bis —52°; $n_{D20°}$ 1,482 bis 1,489; S. Z. bis 2; E. Z. 18 bis 36; Carvongehalt (Sulfitmethode, siehe Bd. I, S. 604) 42 bis 60 %; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., die verdünnte Lösung opalisierend bis trübe. Etwas abweichende Eigenschaften hatten die Destillate, die in der amerikanischen Filiale von Schimmel & Co. in Garfield N. J. gewonnen waren. Die in unmittelbarer Nähe der Fabrik kultivierten Grünminzpflanzen wurden beim Beginn der Blüte im frischen Zustand destilliert und gaben 0,3 % Ausbeute. Das Öl hatte das spez. Gewicht 0,980, war also wesentlich schwerer als die gewöhnlichen Handelsöle; α_D —42° 30′. Der Geruch war ganz von dem der Handelsöle verschieden, durchaus nicht pfefferminzartig, sondern erinnerte deutlich an Carvon. Beim Kohobieren des Wassers wurde verhältnismäßig viel Öl erhalten, das schwerer als Wasser war; vielleicht läßt man bei den Handelsölen diesen Anteil durch nicht genügend sorgfältige Destillation verloren gehen, was das

[1]) Seifenfabrikant 34 (1914), 796.

[2]) E. Senft, Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich, 1914, Heft 3/4.

[3]) B. Pater, Die Heilpflanzenversuchsanstallt der landwirtsch. Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

abweichende spez. Gewicht jener Öle erklären würde[1]). Nach dem ersten Schnitt, Ende Juli, wurde um Anfang Oktober ein zweiter gemacht. Die Ölausbeute (ebenfalls aus frischem Kraut) betrug diesmal nur 0,18 %; das Öl war weniger fein im Geruch, spez. Gewicht und Drehung waren niedriger, nämlich 0,961 und $\alpha_D - 37° 20'$. Immerhin war dies Öl noch schwerer als die Handelsöle, obgleich diesmal keine im Wasser untersinkende Fraktion beobachtet wurde[2]).

ENGLISCHES ÖL. Zwei von H. J. Henderson[3]) untersuchte englische Öle hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,931 und 0,927, $\alpha_D - 50°$ und $-50°$, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, beim Verdünnen mit 6 bis 7 Vol. wolkige Trübung.

ÖSTERREICHISCH-UNGARISCHES ÖL[4]). Ausbeute aus nicht getrocknetem Kraut 0,52 %, aus trocknem 1,8 bis 2,5 %. $d_{15°}$ 0,936 bis 0,952; $\alpha_D - 38$ bis $-50°$; $n_{D20°}$ 1,489 bis 1,493; Carvongehalt 61 bis 72 % (das abgeschiedene Carvon hatte: $d_{15°}$ 0,965, $\alpha_D - 58° 7'$ bis $-59° 50'$); löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

RUSSISCHES ÖL. Das russische Öl zeichnet sich durch einen hohen Linalool- und niedrigen Carvongehalt aus. Es besitzt einen faden und nur schwach krauseminzigen Geruch und kann daher als Ersatz für die übrigen Handelssorten nicht dienen. $d_{15°}$ 0,883 bis 0,889; $\alpha_D - 23$ bis $-26°$; S. Z. etwa 1; E. Z. 15 bis 25; Carvongehalt (geschätzt!) 5 bis 10 %; Linaloolgehalt etwa 50 bis 60 %; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen und in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. R. Kane[5]) beobachtete im Öl von *Mentha viridis* einen kristallinischen Bestandteil, der möglicherweise identisch ist mit der von Nelson (siehe später) entdeckten Fettsäure vom Smp. 182 bis 184°. J. H. Gladstone[6]) fand im Grün-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 45.

[2]) *Ibidem* April **1897**, 49.

[3]) Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 506.

[4]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 55 und K. Irk, Kiserletügyi Közlemenyek **14** (1911); Pharm. Zentralh. **52** (1911), 1111; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 76.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 163. — Liebigs Annalen **32** (1839), 286.

[6]) Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1872**, 816.

minzöl Carvon; er erhielt mit Schwefelwasserstoff eine feste Verbindung, aus der er mit Alkalien ein Öl der Formel $C_{10}H_{14}O$ abschied, das den polarisierten Lichtstrahl ebensoviel nach links ablenkte wie das Dillcarvon nach rechts. Gladstone bezeichnete den Körper mit dem unpassenden Namen Menthol.

Aus deutschem Krauseminzöl isolierte F. A. Flückiger[1]) ein l-Carvon von ziemlich niedriger Drehung. A. Beyer[2]) hingegen fand, daß der Drehungswinkel des Carvons aus dem deutschen Öl derselbe wie der des Kümmel- und Dillcarvons ist. Die Menge des im Grünminzöl enthaltenen Carvons ermittelten E. Kremers und O. Schreiner[3]) mit 56 %. Im Grünminzöl findet sich nach H. Trimble[4]) ein von 160 bis 167,5° siedendes Terpen, nach Beyer ein von 168 bis 171° siedender, linksdrehender Kohlenwasserstoff. J. W. Brühl[5]) glaubt aus den Angaben Gladstones auf das Vorkommen von d-Pinen im Grünminzöle schließen zu dürfen. Nach F. B. Power[6]) enthält das Öl l-Limonen und wahrscheinlich l-Pinen.

Bei der Darstellung von l-Carvon aus Krauseminzöl unbekannter Herkunft hat F. Elze[7]) als Abfallprodukt ein Öl erhalten, das einen intensiveren Krauseminzgeruch als das Ausgangsmaterial zeigte. Die Konstanten dieses Abfallöls waren: $d_{15°}$ 0,917, $\alpha - 28°0'$. Es enthielt 18 % Ester, als Acetat des Dihydrocuminalkohols berechnet, und wurde fraktioniert destilliert. In der niedrigst siedenden Fraktion war l-Phellandren (Nitrosit, Smp. 105 bis 105,5°), enthalten. Eine Fraktion, die einen ausgesprochenen Krauseminzgeruch besaß, wurde verseift. In der Lauge ließen sich Essigsäure sowie Valeriansäure nachweisen. Der alkoholische Anteil bestand zu 15 % aus Dihydrocuminalkohol ($d_{15°}$ 0,9539; $\alpha - 30°15'$; Naphthylurethan, Smp. 146 bis 147°), der bei der Oxydation mit Beckmannscher Mischung einen Aldehyd (Smp. des Semicarbazons 198 bis 199°) und eine bei 132° schmelzende Säure lieferte. Beim Verseifen der Fraktion

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 473.

[2]) Arch. der Pharm. **221** (1883), 283.

[3]) Pharm. Review **14** (1896), 244.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **57** (1885), 484.

[5]) Berl. Berichte **21** (1888), 156.

[6]) Descriptive Catalogue of Essential Oils. Published by Fritzsche Brothers. New York 1894. p. 33.

[7]) Chem. Ztg. **34** (1910), 1175.

verschwand der typische Krauseminzgeruch, sodaß, nach Elzes Ansicht, das Acetat des Dihydrocuminalkohols der Geruchsträger des Öls ist[1]).

E. K. Nelson[2]) hat eine Untersuchung eines authentischen amerikanischen Krauseminzöls, das in Michigan aus ausgesuchtem Pflanzenmaterial destilliert war, ausgeführt. Es hatte die Konstanten: $d_{25°}^{25°}$ 0,9290, $\alpha_{D25°}$ — 52,16°, $n_{D25°}$ 1,4866, E. Z. 12,4, E. Z. nach Actlg. 36,4, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt etwa 66 % Carvon. In dem vom Carvon befreiten Öl wies Nelson außer Phellandren (Nitrosit) l-Limonen nach, das er durch Überführung in das Nitrosochlorid und Carvoxim (Smp. 71 bis 72°) kennzeichnete.

Das amerikanische Öl enthielt aber kein Dihydrocuminylacetat, das Elze als Träger des Krauseminzgeruchs angesehen hatte, sondern das Acetat des Dihydrocarveols. Nelson isolierte das Dihydrocarveol aus einem bei 100 bis 115° (10 mm) siedenden Anteil des verseiften Öls. Mit Phthalsäureanhydrid reagierte der Alkohol nur unvollkommen, besser gelang seine Abscheidung durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 125°. Das Dihydrocarveol wurde durch die Bestimmung seiner Konstanten sowie durch Oxydation zu Dihydrocarvon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201° beim schnellen Erhitzen; Smp. des Oxims 88 bis 89°) gekennzeichnet. Der Essigester des Dihydrocarveols roch krauseminzartig.

Außer Essigsäure und vielleicht auch Buttersäure, Capron- oder Caprylsäure enthielt das Öl 0,1 % einer festen, bei 182 bis 184° schmelzenden Säure, die Nelson auch in verschiedenen andern Krauseminzölmustern gefunden hat.

Deutsches Krauseminzöl enthält nach H. Haensel[3]) Dipenten und Cineol.

Das russische Krauseminzöl besteht, wie Schimmel & Co.[4]) gefunden haben, zum größten Teil, nämlich zu 50 bis 60 %, aus

---

[1]) H. Walbaum u. O. Hüthig (Journ. f. prakt. Chem. 71 [1905], 472) haben schon früher auf den kräftigen Krauseminzgeruch dieses Esters hingewiesen. Nach A. Blumann u. O. Zeitschel (Berl. Berichte 47 [1914], 2623) hat auch Carveolacetat einen ausgesprochenen Krauseminzgeruch.

[2]) U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem., Circular No. 92.

[3]) Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 28.

l-Linalool. Die von 196 bis 200° siedende Fraktion mit dem Drehungswinkel $\alpha_D - 17°37'$ gab beim Oxydieren Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°). Die Fraktion 170 bis 175° ($\alpha_D - 24°54'$), die etwa 20 % des Öls ausmachte, gab mit Jodol ein bei 113° schmelzendes, kristallinisches Additionsprodukt und enthält demnach Cineol. Sie gab außerdem ein bei 100° schmelzendes Nitrosochlorid, dessen Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach auf l-Limonen zurückzuführen ist. Die höchstsiedende Fraktion lieferte das charakteristische, bei 210 bis 211° schmelzende Schwefelwasserstoffcarvon ($[\alpha]_{D17°}$ in 5 %iger Chloroformlösung $-36°0'$). Die Menge des l-Carvons im russischen Öl wird auf 5 bis 10 % geschätzt.

826. Öl von Mentha silvestris.

Aus trocknem Kraut von *Mentha silvestris* L. haben Schimmel & Co.[1]) auf Wunsch von Prof. Tschirch in Bern eine kleine Menge Öl destilliert, das in einer Ausbeute von 0,9 % erhalten wurde. Es war hellgelb und hatte einen faden, schwach minzigen Geruch. $d_{15°}$ 0,9852; $\alpha_D - 132°52'$; $n_{D20°}$ 1,46856.

Ein auf Cypern hergestelltes Öl von *Mentha silvestris* L., das der Firma Schimmel & Co.[2]) vom Imperial Institute in London übersandt worden war, hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9701, $\alpha_D + 31°30'$, $n_{D20°}$ 1,49544, S. Z. 2,4, E. Z. 20,9, E. Z. nach Actlg. 171,4, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigte geringe Opalescenz, der Geruch war schwach minzig und die Farbe gelb. Die nach der Acetylierung des Öls gefundene Verseifungszahl 171,4 kann in diesem Falle für den Mentholgehalt, der sich daraus zu scheinbar 54,8 % berechnen würde, in keiner Weise maßgebend sein, denn das Öl enthält tatsächlich nur wenig Menthol; der minzige Geruch rührt in erster Linie von Pulegon her, das in dem Öl zu 40 % vorkommt (abgeschieden mit neutralem Natriumsulfit). Außerdem ließ sich noch ein Phenol (wahrscheinlich Carvacrol) nachweisen, weshalb anzunehmen ist, daß auch dieses mit verestert wird und die Acetylierungszahl erhöht. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 70.

[2]) *Ibidem* April **1910**, 124.

von Menthol, Pulegon und einem Phenol ist das Öl weder als Pfefferminzöl noch als Poleiöl oder Origanumöl zu brauchen.

An einem ebenfalls auf der Insel Cypern angeblich aus dem Kraut von *Mentha silvestris* destillierten Öl hat man im Imperial Institute[1]) folgende Eigenschaften bestimmt: $d_{15°}$ 0,9687, $\alpha_D + 31° 58'$, V. Z. 24,9, V. Z. nach Actlg. 175,5, löslich in 2,5 Volumen und mehr 70 %igem Alkohol.

Diese beiden cyprischen Öle scheinen dieselben gewesen zu sein. Ob sie aber von *Mentha silvestris* herrühren, muß nach den ganz verschiedenen Konstanten des zuerst erwähnten Öls, das aus botanisch richtig bestimmtem Material gewonnen war, zweifelhaft erscheinen.

827. Öl von Mentha rotundifolia.

Ein der Firma Schimmel & Co.[2]) aus Algier übersandtes kleines Muster des Öls von *Mentha rotundifolia* L. war dunkelorangegelb gefärbt und hatte einen dumpfigen, schwachen, etwas stechenden Geruch, der entfernte Ähnlichkeit mit dem Geruch des Krauseminzöls hatte. Die Eigenschaften waren folgende: $d_{15°}$ 0,9777, $\alpha_D - 37° 30'$, $n_{D20°}$ 1,49471, S. Z. 1,5, E. Z. 71,2, E. Z. nach Actlg. 209. Das Öl war in jedem Verhältnis mischbar mit 90 %igem Alkohol und löste sich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols; beim Verdünnen traten sofort starke Trübung und Abscheidung von Öltröpfchen ein.

828. Perillaöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die in Japan unter dem Namen *„Shiso"* bekannte *Perilla nankinensis* Decne. *(Perilla arguta* Benth.; *Ocimum crispum* Thunb., *Labiatae),* deren Blätter als Gemüse und Gewürz verwendet werden, enthält ein ätherisches Öl, von dem der Firma Schimmel & Co.[3]) ein Muster aus Yokohama zugesandt wurde. Es war dünnflüssig, blaßgelb bis grünlich, mit eigentümlichem, an Heu erinnerndem Geruch und hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9265, $\alpha_D - 90°$, $n_{D20°}$ 1,49835, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisierte.

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 432.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 80.

[3]) *Ibidem* Oktober **1910**, 136.

Zusammensetzung. Das Öl reagierte sowohl mit saurem als auch mit neutralem Natriumsulfit und es ließen sich auf diese Weise 50 % eines Aldehyds abscheiden, der im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Cuminaldehyd hatte, von diesem aber durchaus verschieden war, wie auch unter anderm daraus hervorgeht, daß er mit neutralem Natriumsulfit reagiert. An einer Probe, die über die Sulfitverbindung sorgfältig gereinigt und zunächst mit Wasserdampf, dann noch im Vakuum destilliert worden war, wurden folgende Konstanten ermittelt: Sdp. 91° (4,5 mm), 104° (9 mm), 235 bis 237° (750 mm), $d_{20°}$ 0,9645, $d_{15°}$ 0,9685, α_D — 146°, $[\alpha]_D$ — 150,7°, $n_{D20°}$ 1,50693. Das ebenfalls linksdrehende Oxim hatte den Schmelzpunkt 102°, das Phenylhydrazon schmolz bei 107,5°. Sowohl mit aufgeschlämmtem Silberoxyd als auch mit Hilfe von Beckmannscher Chromsäurelösung wurde der Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydiert. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie zarte, weiße Schüppchen vom Smp. 130°.

Dieser „Perillaaldehyd" ist dann später von F. W. Semmler und B. Zaar[1]) näher untersucht worden, wobei sie in ihm einen Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$ erkannt haben. Die von ihnen gefundenen Konstanten sind: Sdp. 104 bis 105° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9617, $[\alpha]_D$ — 146°, n_D 1,50746, Mol.-Refr. gef. 46,40, ber. f. $C_{10}H_{14}O/\overline{_2}$ 45,52. Das Semicarbazon schmilzt bei 199 bis 200° (aus Alkohol).

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wurde aus dem Perillaaldehyd der zugehörige Perillaalkohol, $C_{10}H_{16}O$, erhalten: Sdp. 119 bis 121° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9640, $[\alpha]_D$ — 68,5°, n_D 1,49964. Der Äthylester siedet bei 123 bis 126° (13 mm): $d_{20°}$ 0,9785, $[\alpha]_D$ — 48°, n_D 1,48142. Das Chlorid des Perillaalkohols zeigt die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 101° (12 mm), $d_{20°}$ 0,9861, $[\alpha]_D$ — 60°, n_D 1,49728. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand aus dem Chlorid Limonen ($[\alpha]_D$ — 51,5°; Smp. des Tetrabromids 104 bis 105°). Aus dem Perillaaldoxim bildet sich beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Perillasäurenitril (Sdp. 116 bis 118° bei 11 mm; $d_{20°}$ 0,9439; $[\alpha]_D$ — 115°; n_D 1,49775). Die zugehörige Perillasäure zeigt die Eigenschaften: Smp. 130 bis 131°

[1]) Berl. Berichte 44 (1911), 52.

(aus verd. Alkohol), Sdp. 164 bis 165° (10 mm), $[\alpha]_D - 20°$ (in 25 %iger alkoholischer Lösung), Smp. des Dibromids 166 bis 167°.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß dem Perillaaldehyd das Skelett des Limonens zu Grunde liegt und daß also eine reduzierbare doppelte Bindung der Aldehydgruppe benachbart steht. Tatsächlich wurde durch Behandlung der Perillasäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung die Dihydroperillasäure, $C_{10}H_{16}O_2$, erhalten: Smp. 107 bis 109°, Sdp. 152 bis 153° (10,5 mm), $[\alpha]_D \pm 0$, Smp. des Dibromids 116 bis 117°. Der Methylester siedet bei 105 bis 106° (11 mm): $d_{19°}$ 0,9732, n_D 1,46768. Durch Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise erhielt Semmler den Dihydroperillaalkohol $C_{10}H_{18}O$: Sdp. 114 bis 115° (10 mm), $d_{19°}$ 9284, $[\alpha]_D \pm 0$, n_D 1,48191. Der Alkohol riecht angenehm rosenartig.

Nach dieser Untersuchung ist der Perillaaldehyd als ein 1-Methylal-4-isopropenylhexen-1 anzusprechen.

C·CHO
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
C
H_3C CH_2

Perillaaldehyd.

$C·CH_2OH(CH_2Cl)$
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
C
H_3C CH_2

Perillaalkohol(-chlorid).

$CH·COOH(CH_2OH)$
H_2C CH_2
H_2C CH_2
CH
C
H_3C CH_2

Dihydrosäure. (Dihydroalkohol.)

$C·CH_3$
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
C
H_3C CH_2

Limonen.

829. Öl von Mosla japonica.

Die in Japan einheimische, krautartige Labiate *Mosla japonica* Maxim. gibt nach Shimoyama[1]) bei der Destillation im trocknen

[1]) Apotheker Ztg. 7 (1892), 439; Jahresb. f. Pharm. 1892, 465.

Zustand 2,13 % eines braunroten, linksdrehenden Öls vom spez. Gewicht 0,820 (?). Es enthält 44 % Thymol und in dem zwischen 170 und 180° siedenden Anteil wahrscheinlich auch Cymol.

Nach einer späteren Untersuchung von Y. Murayama[1]) enthält das Öl, das in einer Ausbeute von 2 % aus dem Kraut gewonnen wurde, nicht Thymol, sondern Carvacrol neben Cymol.

Dieselben Bestandteile, nämlich Carvacrol und p-Cymol, haben auch Nurayama und Nara[2]) in dem Öl festgestellt und außerdem noch α-Pinen.

830. Öl von Elsholtzia cristata.

Y. Asahina und Y. Murayama[3]) haben das Öl von *Elsholtzia cristata* Willd., einer Labiate, die man früher in Japan als Antipyreticum und Diureticum angewendet hat, die jetzt aber zu den obsoleten Arzneimitteln gehört, dargestellt und untersucht. Das trockne Kraut liefert 2 % ätherisches Öl, das eine gelbe, allmählich sich bräunende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch bildet. $d_{15°}$ 0,970; α_D — 2,7°; S. Z. 0; V. Z. 1,8; V. Z. nach Actlg. 14,7. Es siedet hauptsächlich zwischen 210 und 215°. Weder beim Schütteln mit Kalilauge noch mit Bisulfitlauge wurde ein nennenswerter Teil des Öls gelöst; auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodmethyl abgespalten. Mit Semicarbazidchlorhydrat lieferte das Öl ein Semicarbazon vom Smp. 171°, mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Oxim vom Smp. 54°; das aus diesen Derivaten wiedergewonnene Keton stellte ein fast farbloses, leicht bewegliches, eigentümlich aromatisch riechendes Öl dar vom Sdp. 87 bis 88° (10 mm); 112° (31 mm); 210° (764 mm); $d_{20°}$ 0,9817; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D20°}$ 1,48424. Die Autoren nennen das Keton Elsholtziaketon; es hat die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$. Bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure nach Clemmensen liefert es in schlechter Ausbeute einen Körper $C_{10}H_{16}O$, der kein Semicarbazon mehr bildet. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu Isovaleriansäure, die durch die Analyse des Silbersalzes und

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1909**, Novemberheft; Pharm. Zentralh. **51** (1910), 35.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1912**; Chemist and Druggist **82** (1913), 19.

[3]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 435.

die Überführung in Isovaleranilid (Smp. 115°) gekennzeichnet wurde. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf das Elsholtziaketon entstand Elsholtziasäure $C_6H_6O_3$ vom Smp. 134°. Es liegt in dem Elsholtziaketon vermutlich ein Furanderivat vor, vielleicht von der Formel $C_4H_2O\langle{}^{CH_3}_{CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2}$.

831. Patchouliöl.

Oleum Foliorum Patchouli. — Essence de Patchouli. — Oil of Patchouly.

Herkunft. Eine Anzahl in den Tropen wachsender Labiaten besitzt einen charakteristischen, patchouliartigen Geruch; sie werden zwar sämtlich im getrockneten Zustand von der einheimischen Bevölkerung zum Parfümieren von Teppichen, Schals und andern gewebten Waren verwendet oder auch zum Fernhalten von Insekten in die Kleider gelegt, aber nur einige von ihnen werden zur Gewinnung ihrer ätherischen Öle benutzt.

1. *Pogostemon Patchouli* Pell. (*P. suavis* Ten.[1]); *P. Cablin* Benth.; *Mentha Cablin* Blanco; non *P. Heyneanus* Benth.), die echte Patchoulipflanze des Handels (*Dhelum* oder *Tilam Wangi* der Eingeborenen), ist auf den Philippinen heimisch[2]) und wird hauptsächlich in den Straits Settlements auf Pinang, Singapur und in der Provinz Wellesley meist von Chinesen kultiviert. Die getrockneten Blätter dieser nicht blühenden Pflanze werden entweder an Ort und Stelle destilliert, was gegenwärtig nur noch selten geschieht, oder kommen in Ballen gepreßt in den europäischen oder amerikanischen Handel. Anbauversuche mit ihr sind gemacht worden auf Java, Sumatra, Mauritius und Réunion[3]), in Paraguay[4]), auf Mayotta[5]) sowie auf den westindischen Inseln Dominica, Guadeloupe und Martinique.

2. *Pogostemon Heyneanus* Benth. (*P. Patchowli* Dalz. et Gibs.) ist in Indien heimisch, wo sie sich in den Gärten der Eingeborenen findet; sie bildet aber dort keine Handelsware.

---

[1]) Kew Bull. **1908**, 78; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 76.

[2]) E. M. Holmes, Perfum. Record **4** (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. — Vgl. auch Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 222; **80** (1908), 349.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 36.

[4]) *Ibidem* Oktober **1887**, 24.

[5]) *Ibidem* April **1908**, 124.

Dieselbe Pflanze[1]) wird in grösseren Mengen auf Java, wo sie *„Dilem“* heißt, angebaut. Das blühende, getrocknete Kraut ist das blühende javanische Patchoulikraut oder Dilemkraut des Handels.

3. Das wilde Patchoulikraut, das die Eingeborenen in Singapur bei der Destillation des echten Krautes zusetzen, ist nach Holmes[2]) eine Form von *P. Heyneanus*, die sich von dieser durch einen schlafferen Wuchs und durch eine schlankere und mehr unterbrochene Blütenähre unterscheidet.

4. Die Stammpflanze des nichtblühenden Java-Patchoulikrautes ist noch nicht sicher bestimmt, sie ähnelt aber sehr der *P. paniculatus* Benth.[2]).

5. *Microtaena cymosa* Prain (*Plectranthus Patchouli* Clarke)[3]) wird in Assam (im Khasia-Gebirge) angebaut und ist auch in Burma gefunden worden. Das Khasia-Patchoulikraut kam früher auch in Calcutta auf den Markt[2]), besonders, wenn der Preis für das echte Kraut sehr hoch war.

6. *Microtaena robusta* Hemsl. liefert das chinesische Patchouli, das bisher nicht in den europäischen Handel gebracht worden ist. Die Pflanze ist heimisch in Szetschuan, kommt aber auch in Kwangtung vor[2]).

Von welcher Pflanze das in Neuguinea wildwachsende Patchoulikraut (siehe S. 610)[4]) stammt, ist nicht bekannt.

Kultur und Destillation. Über den Anbau und die Destillation des Patchoulikrautes in Singapur macht J. Fisher, der früher dort eine Destillationsanlage betrieb, folgende Angaben[5]):

„Die von den Eingeborenen *„Dhelum Wangi“* genannte Pflanze (*Pogostemon Patchouli* Pell.) wird in geeigneten, an der Küste gelegenen Ländereien angebaut. Da die kultivierte Pflanze nicht blüht, so vermehrt man sie durch Ableger, die man, bis sie Wurzeln getrieben haben, durch Stücke von Kokosnußschalen gegen die Sonne schützt. Die Ernte geschieht bei trockenem

[1]) Nicht *Pogostemon comosus* Miq., wie Holmes früher angenommen hatte.

[2]) E. M. Holmes, Perfum. Record **4** (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. — Vgl. auch Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 222; **80** (1908), 349.

[3]) Kew. Bull. *loc. cit.*

[4]) P. Preuß, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 25.

[5]) Sawer, Odorographia. Vol. I, p. 297.

Wetter; man pflückt die grünen Teile der Pflanzen ab, entfernt abgestorbene Blätter und die Stiele und trocknet sie im Schatten großer Schutzdächer auf Horden von Bambus, durch die die Luft von unten zutreten kann, möglichst rasch unter häufigem Umwenden. Wenn sie fast trocken sind und nur noch so viel Feuchtigkeit besitzen, um eine geringe Gärung zuzulassen, schichtet man die Blätter auf Haufen und läßt sie sich leicht erwärmen. Dann werden sie wieder ausgebreitet und ganz getrocknet. Ein Zusatz von 25 % des wilden Patchoulikrauts „*Dhelum Outan*“ soll den Wohlgeruch des Destillats vermehren.

Die Destillation wird ausgeführt, indem man den in einem besonderen Dampfkessel erzeugten Dampf durch die in eine Destillierblase gefüllten Blätter leitet. Die Spannung des Dampfes soll 1 1/3 Atmosphäre nicht übersteigen. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute etwa 1,5 %. Durch Dampf von höherem Druck würde man etwas mehr Öl gewinnen, seine Qualität würde indessen darunter leiden. Die Blasen sind manchmal mit einem Dampfmantel versehen, wodurch die Kondensation des Dampfes zu Anfang der Destillation vermieden wird“.[1])

Von einer andern Anlage in Singapur wird berichtet[2]), daß die Destillation einer Füllung 36 Stunden dauert, und daß dasselbe Material dreimal destilliert wird, wobei man eine Ausbeute von 2,6 % erhält. Infolge der vollkommneren Destillationseinrichtungen und -apparate erzielt man in Europa, wo die Hauptmenge des ausschließlich in der Parfümerie verwendeten Patchouliöls gewonnen werden dürfte, bis 4 %.

Der Ertrag einer Monatsernte an Patchoulikraut in den Straits Settlements wird auf 600 bis 700 Pikuls = 35000 bis 40000 kg geschätzt[3]); man kann im Jahr dreimal ernten[4]).

---

[1]) Weitere interessante Mitteilungen von dem Kurator des Regierungsmuseums von Perak, Wray, über den Anbau und die Destillation von Patchouli auf der Halbinsel Malakka finden sich im Kew Bulletin, Juni 1889, und sind in der sehr ausführlichen Abhandlung in Sawers Odorographia, Vol. I, p. 293 bis 308, wiedergegeben. Vgl. auch Holmes, *loc. cit.* und P. Serre, Journ. d'Agriculture tropicale 5 (1905), 369; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 50; Ferner: W. R. Tromp de Haas, Teysmannia 15 (1904), 474; Berichte über die pharmak. Lit. aller Länder **1905**, 69.

[2]) Bull. de la chambre d'Agricult. de la Cochinchine **10** (1907), 37.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1906**, 37.

[4]) *Ibidem* April **1902**, 38.

Bemerkenswert ist, daß in den Patchouliblättern Aceton vorkommt[1]); es muß deshalb auch in den Destillationswässern zu finden sein.

Versuche über den Einfluß des Entwicklungszustandes und der Fermentation der Blätter auf das Destillationsergebnis. In der Absicht, das bisher in den Tropen mehr willkürlich gehandhabte Ernten und Destillieren der ätherische Öle enthaltenden Pflanzen sachgemäß zu gestalten, hat A. W. K. de Jong[2]) in Buitenzorg (Java) Untersuchungen über den Ölgehalt der Patchoulipflanzen in den einzelnen Entwicklungsstadien ausgeführt, um zu ermitteln, wann die für die Ernte günstigste Zeit ist. Es wurden zu diesem Zweck Vergleichsdestillationen (Wasserdestillation) mit verschieden weit in der Entwicklung vorgeschrittenem Material vorgenommen, also beispielsweise bei Blättern alle ersten (von der Zweigspitze aus gerechnet), zweiten, dritten, vierten usw. Blattpaare für sich destilliert, um zu sehen, ob der Ölgehalt mit der Entwicklung des Blattes Schritt hält. Dabei wurden die Blätter dem Gewicht und der Anzahl nach bestimmt. Ferner wurden noch andre Pflanzenteile auf ihren Ölgehalt geprüft, um festzustellen, ob ihre Destillation sich lohnt oder nicht. De Jong stellte fest, daß sowohl bei der echten Singapur- als auch bei der Java-Patchoulipflanze das Öl hauptsächlich in den drei ersten, d. h. in der Entwicklung jüngsten Blattpaaren gebildet wird, dann aber konstant bleibt, obgleich das Blatt noch bedeutend an Gewicht zunimmt. Es empfiehlt sich daher, die Pflanzen zu schneiden, wenn sie 5 Blattpaare haben, und nur die Blätter zu destillieren, da der geringe Ölgehalt der Stiele deren Verarbeitung nicht lohnt.

Was die Fermentation anbetrifft, so geht aus den Versuchen hervor, daß eine verschiedene Behandlungsweise der Blätter vor der Destillation bei den einzelnen Varietäten von ungleicher Wirkung ist. Während bei Singapurblättern die aus frischem, getrocknetem oder fermentiertem Material erhaltenen Öle nur wenig voneinander abweichen, war eine verschiedene Vorbehandlung der Javablätter von ganz bedeutendem Einfluß auf die Be-

[1]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1894**, 43.

[2]) Teysmannia **1906** und **1909**. — Vgl auch von demselben Verfasser: L'huile essentielle de patchouli, Recueil trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 309; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1180.

schaffenheit der Öle, was aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Nr.	Beschaffenheit der Blätter	Farbe	Geruch	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S.Z.	E.Z.	Löslichkeit in 90 %igem Alkohol
				I. Singapuröle.					
1.	frisch	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9655	—51° 18′	1,50820	1,5	2,0	löslich in 0,8 Vol., bei Zusatz von 1,5 bis 5 Vol. trübe, dann wieder klar
2.	getrocknet	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9587	— 50° 58′	1,50766	—	1,1	lösl. in 6 bis 7 Vol. u. m.
3.	fermentiert	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9628	— 52° 23′	1,50784	0,9	1,5	lösl. in 7 Vol. u. m.
				II. Javaöle.					
4.	frisch	hellgelb	terpenartig	0,9344	— 15° 20′	1,50050	0,8	9,9	lösl. in 0,3 Vol. u. m. (lösl. in ca. 10 Vol. u. m. 85 %igen Alkohols)
5.	frisch	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9450	— 15° 20′	1,50483	—	5,8	lösl. in 0,6 Vol. u. m. (nicht lösl. in 10 Vol. 85 %igen Alkohols)
6.	getrocknet	hellgelb	calmusölartig	0,9168	+ 3° 15′	1,50030	—	6,1	lösl. in ca. 10 Vol. u. m.
7.	schwach fermentiert	hellgelb	calmusölartig	0,9229	+ 2° 32′	1,50058	0,8	4,9	lösl. in ca. 10 Vol. unter Paraffinabscheidung.
8.	stark fermentiert	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9210	— 0° 26′	1,50207	—	5,0	lösl. in 8 Vol. u. m.

Die unter 1 bis 3 angeführten Singapuröle stimmen bis auf unbedeutende Unterschiede miteinander überein und entsprechen bis auf den erheblich schwächeren Geruch den in den Straits Settlements destillierten Ölen. Aus der etwas besseren Löslichkeit des aus frischem Material gewonnenen Öls kann man vielleicht schließen, daß beim Trocknen und Fermentieren schwer lösliche Spaltungsprodukte auftreten und in das Destillat mit übergehen. Die übrigen, aus Javablättern abgeschiedenen Öle weichen nicht nur von den gewöhnlichen Patchouliölen stark ab, sondern sind auch untereinander sehr verschieden, je nachdem wie das Destillationsmaterial vorher präpariert wird. Der zwar schwache, aber doch deutlich patchouliartige Geruch des aus frischen Blättern gewonnenen Öls Nr. 5 (Öl Nr. 4 zeigte merkwürdigerweise einen wenig ausgesprochenen Geruch) bekommt beim Trocknen und schwachen Fermentieren der Blätter einen calmusölartigen Charakter, wird aber beim stärkeren Fermentieren der Blätter wieder patchouliartig. Diese Unterschiede traten nach monatelangem Stehen der Öle nicht mehr in der gleichen

Stärke hervor wie im Anfang. Auch die Drehung des Öls wird durch den Trocken- resp. Fermentierungsprozeß beeinflußt. Sie wird zunächst schwach rechts, um bei stärkerem Fermentieren wieder in schwache Linksdrehung überzugehen.

Was die Vorbereitungen zur Destillation anbetrifft, so sei erwähnt, daß die Stiele vorher entfernt worden waren, da sie nur wenig Öl enthalten. Zum Trocknen wurden die Blätter an schattigen Stellen in einer 5 cm hohen Schicht ausgebreitet und täglich gewendet, bis sie vollkommen dürr und brüchig waren. Zur Fermentation ließ de Jong die Blätter vorher halbtrocken werden und schichtete sie dann zu einem Haufen, der mit einer durch Steine beschwerten *„Tetampa"* (Bambusgeflecht) bedeckt wurde. Die Blätter wurden täglich durchgemischt, um eine möglichst gleichmäßige Fermentation zu erreichen. Der Prozeß wurde so lange fortgesetzt, bis die Temperatur im Innern der Blättermasse nicht mehr höher war als die der umgebenden Luft. Als Höchsttemperatur wurde je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Blätter 35 bis 52° beobachtet. Ein meist vorhandener schimmeliger Geruch wurde dadurch wieder beseitigt, daß die Blätter nach Beendigung der Fermentierung ausgebreitet und erst nach einigen Tagen destilliert wurden.

Die Destillation geschah mit Dampf von 3 bis 4 Atmosphären. In allen Fällen wurden die Blätter nach der Destillation durch Abpressen vom Wasser befreit, getrocknet und nochmals destilliert. Die aus frischen Blättern gewonnene Ölmenge war ganz bedeutend geringer, als die aus getrockneten und fermentierten. Die bei den Javablättern erhaltenen Ausbeuten waren folgende:

Zustand der Blätter	Verarbeitete Menge, auf frisches Material bezogen	1. Destillation	2. Destillation	Zusammen
frisch	70 kg	38 ccm	114 ccm	152 ccm
fermentiert . .	70 „	375 „	30 „	405 „
getrocknet . .	70 „	300 „	49 „	409 „
„ . .	70 „	315 „	69 „	384 „
fermentiert . .	70 „	350 „	28 „	378 „
„ . .	70 „	359 „	28 „	387 „

Hieraus geht hervor, daß ein Verarbeiten frischer Blätter ganz unzweckmäßig ist, denn sie geben nur sehr wenig Öl, die Hauptmenge wurde erst bei der zweiten Destillation, nachdem sie also inzwischen getrocknet worden waren, abgeschieden.

Ganz erheblich größere Ausbeuten erhält man dagegen aus getrockneten und fermentierten Blättern, wo schon bei der ersten Destillation fast das gesamte darin enthaltene Öl übergeht und die zweite nur noch verhältnismäßig wenig Öl liefert. Die Gesamtmenge an Öl ist bei getrockneten und fermentierten Blättern ungefähr gleich.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Singapurblättern, wo bei einmaliger Destillation 24 kg Blätter im frischen Zustand 20 ccm Öl lieferten, nach dem Trocknen aber 77 ccm und nach dem Fermentieren 86 ccm. Die im Vergleich zu den Javablättern durchgehends geringeren Ausbeuten hängen damit zusammen, daß hier nur mit Dampf von einer Atmosphäre destilliert wurde.

Die großen Unterschiede in der Ölausbeute bei Verarbeitung frischer Blätter einerseits und getrockneter und fermentierter Blätter andrerseits sind darauf zurückzuführen, daß sich die Ölbehälter[1]) teils an der Oberfläche, teils im Innern des Blattes befinden, und daß beim Destillieren frischer Blätter fast nur die an der Außenseite liegenden Ölzellen ihr Öl abgeben. Durch das mit dem Trocknen oder Fermentieren verbundene Verwelken des Blattes werden die Zellmembranen durchlässiger, und nun kann auch das im Blattinnern befindliche Öl durch die Destillation abgeschieden werden. Eine nachträgliche Ölbildung während des Trocknens oder Fermentierens findet nicht statt, vor allem bedingt auch der letztere Prozeß keine Neubildung von Öl, da das trockene Blatt dieselbe Ölmenge liefert wie das fermentierte.

Mit diesen Anschauungen steht im Einklang, daß bei frischem Material die Ölausbeute mit dem Dampfdruck steigt und bei Anwendung von überhitztem Dampf sehr beträchtlich zunimmt. De Jong erklärt dies so, daß durch die mit dem Steigen des Dampfdrucks verbundene Temperaturerhöhung mehr Zellwände zerstört werden, wodurch mehr Öl freigelegt wird. Ferner zeigten Versuche, daß die Ölausbeute durch vorheriges Zerkleinern der frischen Blätter sehr gesteigert werden konnte. Irgendeine

[1]) Über die Lage der Ölbehälter in den Patchouliblättern siehe H. Paschkis, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 17 (1879), 415; Pharmaceutical Journ. III. 11 (1881), 813 und Fritz Mayer, Systematisch-anatomische Untersuchung der *Pogostemoneae* Reichenb., unter besonderer Berücksichtigung der inneren Drüsen von *Pogostemon* und *Dysophylla* sowie der Patschuli-Droge. Inaug.-Dissert. Erlangen 1909.

Enzymwirkung kam dabei nicht in Frage, da de Jong die gleichen Resultate mit vorher in kochendes Wasser getauchten Blättern erhielt.

Es wurden noch die Blattstiele sowie die Wurzeln auf ihren Ölgehalt untersucht. Dieser ist bei den ersteren sehr gering, bei den Wurzeln etwas höher. Das Wurzelöl war spezifisch schwerer als Wasser und mithin anders zusammengesetzt als das Blätteröl.

Verfälschung des Patchoulikrautes. Der Einkauf des Krautes erfordert, da es vielfach in der gröbsten Weise verfälscht wird, große Vorsicht. Am häufigsten werden die Blätter des von den Malayen *Ruku* genannten *Ocimum Basilicum* L. var. *pilosum* (Familie der *Labiatae*) beigemischt, deren abweichender Geruch in Berührung mit den Patchouliblättern ganz zurücktritt. Häufig findet man in den Ballen die Blätter der als Unkraut in den Kokosplantagen gemeinen *Urena lobata* L. var. *sinuata (Malvaceae)*, die bei den Malayen den Namen *„Perpulut"* führt. Als Verfälschungen werden ferner genannt die Blätter von *Hyptis suaveolens* (siehe S. 612), *Plectranthus fruticosus* Lam., *Lavatera Olbia* L. und von *Pavonia Weldenii*[1]).

Außer diesen fremden Kräutern, die manchmal bis 80 % der Patchouliballen ausmachen, sind neuerdings bis 50 % Sand und Erde und bis 35 % Feuchtigkeit aufgefunden worden.

Eigenschaften. Man kann im großen und ganzen drei verschiedene Typen von Patchouliölen unterscheiden. 1. In Europa aus getrocknetem Kraut gewonnene Destillate. Sie bilden die Hauptmenge des Patchouliöls des Handels. 2. In Singapur destillierte Öle. 3. Aus Javablättern hergestellte Öle, unter die die sogenannten Dilemöle fallen.

Wie oben ausgeführt wurde, werden die Patchouliöle von Blättern verschiedener Stammpflanzen gewonnen, deren botanische Bestimmung, besonders wenn in Ballen gepreßtes Destillationsmaterial in Frage kommt, recht schwierig ist. Deshalb ist auch die Vermischung der einzelnen Krautsorten nicht ausgeschlossen, woraus folgt, daß die nachstehend angeführten Konstanten vielleicht nicht immer den Destillaten der entsprechenden unvermischten Blättersorten entsprechen.

---

[1]) Siehe Anmerkung S. 607.

1. Das aus trocknem Singapur-Kraut in Europa destillierte Öl ist eine gelblich- oder grünlichbraune bis dunkelbraune, sehr dicke Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen manchmal Kristalle abscheiden. Der Geruch des Öls ist außerordentlich intensiv, anhaftend und aufdringlich. $d_{15°}$ 0,966 bis 0,995; α_D —50 bis —68°; $n_{D20°}$ 1,507 bis 1,513; S. Z. bis 5; E. Z. 2 bis 12. Meist löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. 90%igen Alkohols; bei weiterem Zusatz in einigen Fällen vorübergehende Trübung. Manche Öle lösen sich überhaupt erst in 4 bis 6 Vol.[1]).

2. Importierte Singapur-Öle. Sie sind meist von hellerer Farbe und riechen weniger intensiv als die vorhergehenden. $d_{15°}$ 0,960 bis 0,980; α_D —47 bis —61°; $n_{D20°}$ 1,508 bis 1,512; S. Z. bis 1; E. Z. 1,5 bis 7. Zum Teil schon in 0,5 bis 1, meist erst in 5 bis 8 Vol. 90%igen Alkohols oder noch schwerer löslich.

3. Java-Patchouliöle. Diese Öle, die auch Dilemöle genannt werden, zeichnen sich im allgemeinen durch einen viel schwächeren, fast calmusartigen Geruch, eine niedrigere Links- oder selten auch schwache Rechts-Drehung, ein niedrigeres spezifisches Gewicht und weniger gute Löslichkeit aus. Ob die Öle von der blühenden oder der nichtblühenden Java-Varietät oder von beiden hergestellt werden, ließ sich nicht ermitteln. Blüten wurden in dem im letzten Jahrzehnt von Schimmel & Co. verarbeiteten Kraut in keinem Fall aufgefunden. $d_{15°}$ 0,925 bis 0,935; α_D + 3°15′ bis —32°17′[2]); S. Z. 1 bis 4; E. Z. 6 bis 18; löslich in 6 bis 8 Vol. u. m. 90%igen Alkohols. Weitere Konstanten sind auf S. 605 aufgeführt.

---

[1]) An Ölen aus Penangblättern 1912er Ernte hat M. Lehmann [Chem. Ztg. 37 (1913), 1589] insofern Abweichungen beobachtet, als die Öle z. T. niedrigeres spezifisches Gewicht, schwächere Drehung und schlechtere Löslichkeit zeigten, als das sonst der Fall ist. Die Dichte betrug bis herab zu 0,95, die Drehung bis zu —42° herunter; bei zwei derartigen Ölen, die sich durch ein besonders feines und kräftiges Aroma auszeichneten, waren die Werte sogar noch niedriger: d 0,935 und 0,937, α_D —9 und —34°. Von 90%igem Alkohol waren in vielen Fällen etwa 6 Volumen zur klaren Lösung erforderlich. Auch die Ausbeute ließ zu wünschen übrig und betrug vereinzelt nur 2%. Ein Öl von ähnlich niedriger Drehung (α_D — 43°31′), das aus Perak stammte, ist im Bull. Imp. Inst. 3 (1905), 230 beschrieben.

[2]) Vgl. Verslag Plantentuin Buitenzorg **1893**, 55. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 99. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 64.

Ein von Schimmel & Co. aus Java-Blättern erhaltenes Destillat zeigte: $d_{15°}$ 0,9665, α_D —53°56′, $n_{D20°}$ 1,50939, S. Z. 1,8, E. Z. 2,0, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Gewisse Ähnlichkeit mit diesem hatte ein aus Sumatra-Dilemblättern dargestelltes Öl, es verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,9659, α_D —51°16′, S. Z. 5,1, E. Z. 2,7, löslich in etwa 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Nach den Konstanten dieser beiden letzten Öle darf man wohl als Stammpflanze die Singapur-Varietät ansehen.

Normale Eigenschaften hatte ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl, das in Neuguinea aus der dort wildwachsenden Patchoulipflanze in einer Ausbeute von 3,75 % erhalten worden war, ebenso auch ein Destillat aus Mayotta[2]).

Zusammensetzung. Obwohl mehrfach Untersuchungen über die Zusammensetzung des Öls ausgeführt worden sind, weiß man von den den charakteristischen Geruch bedingenden Substanzen noch sehr wenig.

Der Patchoulialkohol, früher Patchoulicampher genannt, scheidet sich gelegentlich beim längeren Stehen aus dem Öl ab und zog dadurch zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. H. Gal[3]) stellte für den Körper die Formel $C_{15}H_{28}O$ auf, J. de Montgolfier[4]) fand, daß seine Zusammensetzung richtiger durch $C_{15}H_{26}O$ ausgedrückt wird. O. Wallach[5]) führte für ihn die rationellere Bezeichnung Patchoulialkohol ein.

Patchoulialkohol, $C_{15}H_{26}O$, kristallisiert in durchsichtigen, wasserhellen, hexagonalen Prismen, die in sechsseitigen Pyramiden endigen und schmilzt bei 56°. Er ist optisch stark linksdrehend. $[\alpha]_D$ im überschmolzenen Zustand —118°[4]), in Chloroformlösung —97°42′[6]). Die Bestandteile des Wassers enthält der Patchoulialkohol so lose gebunden, daß wasserentziehende Mittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid schon in der Kälte, oder Essigsäure, Kaliumbisulfat und Zinkchlorid beim Erwärmen sogleich den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, das

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 74.
[2]) *Ibidem* April **1908**, 124.
[3]) Compt. rend. **68** (1869), 406; Liebigs Annalen **150** (1869), 374.
[4]) Compt. rend. **84** (1877), 88.
[5]) Liebigs Annalen **279** (1894), 394.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 71 bis 75; April **1905**, 62.

„Patchoulen“, abspalten. Das Patchoulen riecht cedernartig und siedet von 254 bis 256°; d_{23° 0,939[1]); d_{15° 0,9334; α_D −36°52′[2]).

Die durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen aus dem Patchoulialkohol entstehenden Verbindungen sind außerordentlich unbeständig und spalten sofort wieder Halogenwasserstoff ab. Das ganze Verhalten des Patchoulialkohols spricht dafür, daß sich das Hydroxyl in tertiärer Bindung befindet (Wallach l. c.).

Schimmel & Co.[2]) fanden bei der Untersuchung, die mit einer großen Menge Öl ausgeführt worden ist, daß etwa 97 % des Patchouliöls aus Körpern bestehen, die für seinen Geruch fast wertlos sind. Davon entfallen etwa 40 bis 45 % auf die zwischen 260 und 280° destillierenden Anteile, die in der Hauptsache von einem oder mehreren Sesquiterpenen gebildet werden. Der Rest ist für den Patchoulialkohol in Anrechnung zu bringen.

Nachgewiesen wurden ferner: Benzaldehyd in Spuren (Semicarbazon, Smp. 214°), Eugenol (Benzoat, Smp. 69 bis 70°), Zimtaldehyd (Semicarbazon, Smp. 208°), in dem von 54 bis 95° (4 mm) siedenden Anteil ein angenehm nach Rosen riechender Alkohol, in demselben Anteil ein Keton (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°), dem eine minimale Menge eines zweiten, irisähnlich riechenden beigemengt war, und zwei Basen. Diese waren in allen niedrigen und in den Sesquiterpenfraktionen enthalten und erteilten ihnen einen betäubenden Geruch. Ein Teil des mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure dem Öl entzogenen Basengemisches siedete von 80 bis 130°, ein andrer von 135 bis 140° (3 bis 4 mm). Die niedriger siedende Base gab ein stark hygroskopisches, salzsaures Salz vom unscharfen Smp. 105 bis 115° und ein Platinsalz vom Smp. 208°, das 35,9 % C, 4,06 % H, 26,94 % Pt und 5,36 % N enthielt.

Die Base vom Sdp. 135 bis 140° (3 bis 4 mm) gab ein bei 147,5 bis 148,5° scharf schmelzendes salzsaures Salz, dessen Analyse auf $C_{14}H_{23}NO \cdot HCl$ stimmte. Übereinstimmend hiermit wurde der Pt-Gehalt des bei 175° schmelzenden Platindoppelsalzes mit 22,89 % gefunden.

Wallach hatte in dem von ihm untersuchten Öl große Mengen Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 117 bis 118°) nach-

[1]) Liebigs Annalen **279** (1894), 394.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 71 bis 75; April **1905**, 62.

gewiesen. Weder Schimmel & Co. noch H. von Soden und W. Rojahn[1]) haben in den von ihnen untersuchten Ölen dies Sesquiterpen nachweisen können, was die Vermutung nahelegt, daß das Wallachsche Öl von einer andern Pflanze herrührte.

Von Soden und Rojahn isolierten aus dem Patchouliöl durch Fraktionieren zwei Sesquiterpene:

1. Sdp. 264 bis 265° (750 mm); 95 bis 96° (3 bis 4 mm); $d_{15°}$ 0,9335; $\alpha_{D20°}$ —58°45′. Es addierte Brom und Bromwasserstoff und lieferte beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung ein öliges Chlorhydrat, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

2. Sdp. 273 bis 274°; $d_{15°}$ 0,930; α_D +0°45′. Ein kristallisiertes Chlorhydrat konnte auch hier nicht erhalten werden.

In den höchst siedenden Anteilen beobachtete J. H. Gladstone[2]) einen mit blauen Dämpfen übergehenden, auch in verschiedenen andern Ölen vorkommenden Körper, das sogenannte Azulen[3]) oder Coerulein.

832. Öl von Hyptis suaveolens.

Die von Mexico bis Südbrasilien, auf den Philippinen und Java, in China und Ostindien verbreitete Labiate *Hyptis suaveolens* (L.) Poit.[4]) wird im getrockneten Zustand zuweilen zum Verfälschen der Patchouliblätter benutzt.

Bei der Destillation von 200 kg dieser auf den Philippinen in der Tagalensprache „*Sub-cabayog*" genannten Pflanze wurden nach R. F. Bacon[5]) nur 27 g (0,0135 %) eines grünen Öls von kräftigem Geruch nach Menthol erhalten, das, wie die weitere Untersuchung dartat, den Hauptbestandteil des Öls bildete. Der geringe Ölgehalt schließt eine Destillation in größerem Maßstab aus.

Bei den Eingeborenen in Java heißt die Pflanze „*Daon roeroekoe oetan*". Das frische Kraut lieferte bei der Destillation

---

[1]) Berl. Berichte **37** (1904), 3354.

[2]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 3; Jahresber. d. Chem. **1863**, 545.

[3]) Vgl. auch de Jong, Recueil trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 309; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1180.

[4]) Abgebildet im Bericht von Roure-Bertrand Fils April **1902**, 36.

[5]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 130.

in Buitenzorg 0,025 % Öl von den Eigenschaften: $\alpha_D - 16°18'$, S. Z. 0,7, V. Z. 14, V. Z. nach Actlg. 31,7. Aldehyde wurden nicht gefunden[1]).

Ein wahrscheinlich von *Hyptis suaveolens* stammendes Öl war schon früher einmal in Buitenzorg destilliert worden. Die Ausbeute aus frischem Kraut betrug etwa 1 %. $\alpha_D - 1°56'$; V. Z. 17[2]).

833. Öl von Hyptis spicata.

Das Kraut der in Florida in großen Massen vorkommenden *Hyptis spicata* (Poit.) Briq. lieferte bei der Destillation[3]) eine sehr geringe Menge (etwa 0,005 %) eines hellgelben Öls von schwach minzenartigem Geruch: $d_{15°}$ 0,915, $\alpha_D - 27°25'$, S. Z. 2,17, E. Z. 4,35, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Der Geruch des Öls macht es wahrscheinlich, daß es geringe Mengen von Menthon oder Pulegon enthält.

Th. Peckolt[4]) erhielt aus frischen Blättern 0,07 % Öl.

834. Öl von Hyptis Salzmanni.

Die frischen Blätter der in Brasilien oft große Flächen bedeckenden *Hyptis Salzmanni* Benth. gaben bei der Destillation 0,145 % eines angenehm nach Kamillen und Melissen riechenden Öls[5]). $d_{23°}$ 0,9018.

835. Öl von Hyptis fasciculata.

Hyptis fasciculata Benth. kommt ebenfalls in Brasilien vor. Die wohlriechenden Blätter werden als Tee bei Dyspepsie und zu aromatischen Bädern benutzt. Aus ihnen ist 0,15 % (frische Blätter) eines ätherischen Öls erhalten worden. $d_{23°}$ 0,903; der Geruch war ähnlich einer Mischung von Melissen- und Origanumöl[6]).

---

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 47.

[2]) *Ibidem* **1906**, 46.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 376.

[5]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 377.

[6]) Th. Peckolt, *ibidem* 379.

836. Öl von Peltodon radicans.

Frische Blätter von *Peltodon radicans* Pohl. lieferten bei der Destillation 0,08 % eines hellgelben, wohlriechenden Öls. d_{28° 0,890[1]).

837. Öl von Aeolanthus suavis.

Die frischen Blätter der aus dem tropischen Ostafrika stammenden, in Brasilien kultivierten Labiate *Aeolanthus suavis* Mart. gaben bei der Destillation 0,16 % ätherisches Öl von angenehmem, etwas patchouliartigem Geruch. d_{28° 1,028[2]).

838. Basilicumöl.

Oleum Basilici. — Essence de Basilic. — Oil of Sweet Basil.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel zwei verschiedene Basilicumöle und zwar das gewöhnliche Basilicumöl und das Réunion-Basilicumöl. Außerdem sind noch gelegentlich Öle von nicht genau bestimmten Varietäten gewonnen worden, die aber ohne Bedeutung geblieben sind. Da die Nomenklatur der verschiedenen Varietäten oder Formen der eigentlichen Basilicumpflanze, *Ocimum Basilicum* L., äußerst verwickelt ist, und für dieselben Pflanzen die verschiedensten Bezeichnungen gebraucht werden, da ferner der eine Botaniker als Art ansieht, was der andre als Varietät oder Form bezeichnet, so sind die Verhältnisse der die Basilicumöle liefernden Pflanzen noch nicht als ganz geklärt anzusehen. Man kann die Öle in folgende Gruppen einteilen:

1. Das gewöhnliche Basilicumöl des Handels, das in Deutschland, Frankreich, Algerien und Spanien hergestellt wird. Alle diese Öle haben so ziemlich dieselben Eigenschaften und auch dieselben Bestandteile (Methylchavicol und Linalool). Auch ein in Zentralafrika[3]) hergestelltes Öl verhielt sich genau wie die genannten. Als Stammpflanze kommt in Betracht die Urform, das große Basilicum, *Ocimum Basilicum* L. In Südfrankreich werden folgende Varietäten angebaut und zur Öldestillation

[1]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 375.

[2]) Th. Peckolt, *ibidem* 374.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 29.

verwendet[1]): *Ocimum Basilicum* var. *purpurascens* Benth. (*O. nigrum* Thouin), das violettrote Basilicum, *O. B.* var. *thyrsiflorum* Benth., das gewöhnliche weiße Basilicum, *O. B.* var. *album* Benth., das lattichblättrige Basilicum und *O. B.* var. *crispum* E. G. Camus, das krausblättrige Basilicum. Die zuletzt genannte Varietät soll sich, sowohl in bezug auf Ausbeute, wie auf feines Aroma, am besten zur Ölgewinnung eignen. Die Ausbeuten der französischen Abarten sind aus der auf S. 616 befindlichen Tabelle ersichtlich. In Deutschland wurden aus frischem Kraut 0,02 bis 0,07 % Öl erhalten.

2. Réunion-Basilicumöl. Die Stammpflanze ist unbekannt. Das Öl unterscheidet sich von dem unter 1. genannten durch seinen Gehalt an Campher. Die Comoreninseln Mayotta und Johanna (Anjouan) haben Öle von denselben Eigenschaften[2]) geliefert.

3. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum Basilicum* L. Varietät *selasih hidjau* ist, wie das folgende, gelegentlich in Buitenzorg destilliert worden (Ausbeute aus frischem Kraut 0,2 %); es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Basilicumöl durch seine Rechtsdrehung und seinen Gehalt an dem olefinischen Terpen Ocimen. Näheres siehe unter Zusammensetzung.

4. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum Basilicum* L. Varietät *selasih mekah* oder *selasih besar* (Ausbeute 0,18 bis 0,32 %). Es enthält Eugenol, wie das Öl aus dem kleinen Basilicum, *Ocimum minimum* L.

5. Das Öl einer unbekannten *Basilicum*-Art von Mayotta[3]) enthielt ebenfalls Eugenol.

Eigenschaften. Deutsches und französisches Öl. Wie schon erwähnt, haben das deutsche und das französische Öl dieselben Eigenschaften wie die aus Spanien und Algerien in den Handel kommenden Öle. Es sind gelbliche Flüssigkeiten von aromatischem, durchdringendem, an Esdragon erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 0,904 bis 0,930; α_D —6 bis —22°; $n_{D20°}$ 1,481 bis

[1]) Botanische Untersuchung der angebauten Basilicumarten von E. G. Camus und A. Camus. Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 23.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 20; Oktober 1913, 26. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 76.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 123.

1,495; S. Z. bis 3,5; E. Z. 1 bis 12; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bisweilen unter Opalescenz oder Paraffinabscheidung. Über die Eigenschaften der auf S. 615 aufgeführten französischen Varietäten gibt eine Tabelle aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils, Oktober **1910**, 39, Auskunft[1]):

Konstanten	*Ocimum Basilicum* L.					
	var. *thyrsiflorum*		var. *crispum*	var. *album*	var. *purpurascens*	
	Ernte 1910	1909	1910	1910	1910	1909
$d_{15°}$	0,9168	0,9125	0,9123	0,8975	0,8959	0,9100
α_D	−10°52′	−11°28′	−10°30′	−12°54′	−13°52′	−10°14′
α_D des acetylierten Öls	+1°36′	+1°34′	+0°30′	+0°2′	+1°52′	+3°28′
$n_{D20°}$	1,488	1,484	1,484	1,479	1,477	1,477
S. Z.	2,8	1,4	2,1	0,7	3,5	2,1
E. Z.	5,6	3,5	4,9	7,0	9,8	7,7
Estergehalt, ber. auf Linalylacetat	1,96 %	1,22 %	2,45 %	1,71 %	3,43 %	2,68 %
E. Z. nach Actlg.	116,9	114,8	116,9	130,2	126,7	117,6
Alkoholgehalt, ber. auf Linalool	35,19 %	34,50 %	35,19 %	39,66 %	38,46 %	35,43 %
Ausbeute	0,0855 %	—	0,1285 %	0,0780 %	0,0370 %	—

Der Methylchavicolgehalt sämtlicher Proben, durch Ermittlung der Methoxylzahl bestimmt, betrug etwa 55 %.

Réunionöl (einschließlich der obenerwähnten Comorenöle). Dieses Öl unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen camphrigen Nebengeruch. $d_{15°}$ 0,945 bis 0,987; α_D + 0° 22′ bis + 12°; $n_{D20°}$ 1,51505 bis 1,51753; S. Z. bis 3; E. Z. 9 bis 22; löslich in 3 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols, bisweilen auch schon in 2 bis 3 Vol., in einzelnen Fällen Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Bonastre[2]) fand im Jahre 1831 im Basilicumöl einen festen Bestandteil, den sogenannten „Basilicumcampher". Eine von J. Dumas und E. Péligot[3]) ausgeführte Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{22}O_3$, also auf Terpinhydrat. Dieser Körper hatte sich wahrscheinlich entweder aus Pinen oder aus Linalool durch Anlagerung von Wasser gebildet.

[1]) Vgl. auch G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **11** (1912), 491.

[2]) Journ. de Pharm. II. **17** (1831), 647; Pharm. Zentralbl. **1831**, 848.

[3]) Liebigs Annalen **14** (1835), 75.

Französisches Basilicumöl ist von J. Dupont und Guerlain[1]) untersucht worden, die als Hauptbestandteile Methylchavicol und Linalool fanden.

Ganz ähnlich ist das von J. Bertram und H. Walbaum[2]) untersuchte deutsche Basilicumöl zusammengesetzt. Die niedrigst siedenden Fraktionen enthielten Cineol[3]) (Cineoljodol, Smp. 112°). Der um 215° siedende Anteil bestand aus Methylchavicol (Homoanissäure, Smp. 85°). Der Gehalt des Öls an diesem Körper berechnete sich aus einer quantitativen Methoxylbestimmung auf 24 %. Die um 200° siedende Fraktion war alkoholischer Natur, und es dürfte wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß dieser Anteil, gerade wie beim französischen Öl, aus Linalool besteht. Campher ist weder im deutschen noch im französischen Öl enthalten.

Im Basilicumöl von Réunion fanden Bertram und Walbaum 1. d-α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°). 2. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Jodolcineol, Smp. 112°). 3. d-Campher (Campheroxim, Smp. 118°). 4. Methylchavicol. Der größte Teil des Öls besteht aus dieser Substanz. Der Nachweis der Identität mit p-Allylphenolmethyläther wurde durch die Oxydation zu Homoanissäure und Anissäure, sowie durch die Umwandlung in das isomere Anethol geführt. Aus einer quantitativen Methoxylbestimmung nach der Zeiselschen Methode wurde ein Gehalt von 67,8 % Methylchavicol im Réunion-Basilicumöl berechnet. Linalool ist in diesem Öl nicht enthalten.

Aus einer kleinen, ebenfalls von Réunion stammenden Probe von Basilicumöl isolierten Dupont und Guerlain einen kristallisierten Körper vom Smp. 64 bis 65°, dessen geringe Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Das Öl der als *Selasih hidjau* in Java bekannten Varietät ($d_{25°}$ 0,948 und $d_{19°}$ 0,962; $\alpha_D + 0,35°$ und $+ 0° 50'$) ist von P. van Romburgh[4]) untersucht worden. Er fand darin Cineol (Jodol-

[1]) Compt. rend. **124** (1897), 300. — Bull. Soc. chim. III. **19** (1896), 151.

[2]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 176.

[3]) Die Gegenwart von Cineol im Basilicumöl war durch die Bildung von Kristallen beim Zusammenbringen mit Jodol schon vorher von E. Hirschsohn (Pharm. Zeitschr. f. Russl. **32** [1893], 419) wahrscheinlich gemacht worden.

[4]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1898**, 28; **1901**, 58. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1900**, 446; **1904**, 700; **1909**, 15.

reaktion), Methylchavicol und niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, die vermutlich Pinen und ein olefinisches Terpen enthielten.

Von demselben Gelehrten[1]) wurde auch das Öl der Varietät *Selasih besar* oder *mekah* ($d_{28°}$ 0,890 bis 0,940; α_D — 11,25 bis — 18°) untersucht. Nachgewiesen wurden: das olefinische Terpen Ocimen (siehe Bd. I, S. 295) und 30 bis 46 % Eugenol. Dieselbe botanische Herkunft hatte möglicherweise ein der Firma Schimmel & Co.[2]) von der Insel Mayotta übersandtes Öl, das einen höheren Gehalt an Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 70°) aufwies. Seine Eigenschaften waren folgende: $d_{15°}$ 0,9607, α_D — 14° 54′, S. Z. 4,7, E. Z. 3,7, E. Z. nach Actlg. 140,1, mit leichter Trübung löslich in 7 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

839. Öl von Ocimum canum.

Roure-Bertrand Fils[3]) haben ein Öl von *Ocimum canum* Sims (*O. americanum* L.), das ihnen aus Dabakala (Elfenbeinküste) zugeschickt worden war, untersucht. Die Pflanze, die daraufhin von derselben Firma in Frankreich destilliert wurde, gab dasselbe Öl (Ausbeute 0,65 %) wie das aus Afrika stammende. Die botanische Bestimmung der Pflanze ist von E. G. Camus ausgeführt worden.

Das Öl setzte bei gewöhnlicher Temperatur bald nach der Darstellung nadelförmige Kristalle ab, die oft mehrere Zentimeter lang wurden. Wurde das Öl mit der Hand schwach angewärmt, so bildete es eine sehr stark lichtbrechende, schwach gelbe Flüssigkeit von den Eigenschaften: $d_{32°}$ 1,0330, $\alpha_{D30°}$ — 2° 30′, S. Z. 0, V. Z. 301,4, löslich in 2¼ Vol. u. m. 75 %igem Alkohol und in jedem Verhältnis in 80 %igem Alkohol. Die feste Substanz schmolz bei 35 bis 37° und erwies sich als identisch mit Zimtsäuremethylester. Die aus den Verseifungslaugen abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt der Zimtsäure (133°). Aus der Verseifungszahl des Öls ergab sich ein Gehalt von rund 87 % Methylcinnamat. Die nicht verseifbaren Anteile

---

[1]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1898**, 28; **1901**, 58. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1900**, 446; **1904**, 700; **1909**, 15.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 23.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1913**, 19.

des Öls schienen aus stark linksdrehenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

Auch Schimmel & Co.[1]) haben vor einiger Zeit ein Öl von *Ocimum canum* untersucht, das ihnen aus Zentralafrika zugeschickt war. Es hatte die Konstanten: $d_{30°}$ 1,0431, α_D — 2°25′, $n_{D30°}$ 1,55611, S. Z. 0,6, E. Z. 289,8 und löste sich nicht völlig in 10 Volumen 70 %igem Alkohol, dagegen gab es mit 1 Volumen 80 %igem Alkohol u. m. eine klare Lösung. Das Öl bildete in der Wärme eine gelbe Flüssigkeit, die aber schon bei Zimmertemperatur größtenteils erstarrte. Die abgesaugten Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Methylcinnamats (36°). Durch Verseifung des Esters konnten Zimtsäure (Smp. 133°) und Methylalkohol isoliert werden. Er wurde durch seinen Siedepunkt und Überführung in Formaldehyd gekennzeichnet.

Das nach starkem Abkühlen von den Kristallen abgesaugte Öl hatte noch den intensiven Geruch des Methylcinnamats und zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,0404, $n_{D20°}$ 1,54932. Durch mehrfache Destillation bei gewöhnlichem Druck, wobei es von 230 bis 260° überging, wurde das Öl möglichst von dem Zimtsäuremethylester (Sdp. 255 bis 260°) befreit, was jedoch nur unvollkommen gelang. Nach Verseifung des Vorlaufs blieb nur eine kleine Menge Öl von schwach campherähnlichem Geruch zurück, jedoch konnte weder mit Semicarbazid Campher, noch mit Phenylisocyanat Borneol darin nachgewiesen werden.

Vor einigen Jahren hat E. Charabot[2]) ein angeblich aus *Ocimum canum* Sims destilliertes Öl beschrieben, das ziemlich viel d-Campher enthielt. Nach den obigen Untersuchungen muß man annehmen, daß Charabot eine andre *Ocimum*-Art in Händen gehabt hat.

Ein von Schimmel & Co.[3]) beschriebenes Öl von *Ocimum canum*, das von der Insel Mayotta stammte, enthielt ebenfalls ziemlich viel d-Campher und stimmte in dieser Hinsicht mit dem Charabotschen Öl überein.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 72.

[2]) Bull. du Jardin colonial **1903**; Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1903**, 33.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 123.

840. Öl von Ocimum minimum.

Schimmel & Co.[1]) erhielten aus Südfrankreich zwei Destillate der dort unter dem Namen Basilic nain (petit basilic) bekannten Spezies *Ocimum minimum* L., die zwar in ihren Konstanten mit den handelsüblichen deutschen und französischen Basilicumölen aus Grand basilic (*Ocimum Basilicum* L.) übereinstimmten, die aber durch ihren eigenartig-gewürzigen Geruch und auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung erheblich von letzteren abwichen. Sie enthielten etwa 14 % Eugenol, das durch die Benzoylverbindung vom Smp. 69° charakterisiert werden konnte. Außerdem schien Linalool vorhanden zu sein, wenigstens rochen die phenolfreien Anteile der Öle deutlich danach. Ob sie auch das in den Handelsölen überwiegende Methylchavicol enthielten, konnte in den kleinen Mengen, die bemustert worden waren, nicht festgestellt werden, weshalb es auch fast ausschließlich bei der Festlegung der allgemeinen Konstanten bleiben mußte.

Nr.	d_{15°	α_D	S.Z.	E.Z.	Phenolgehalt	Löslichkeit in 80 %igem Alkohol	Löslichkeit in 70 %igem Alkohol
1.	0,9102	−11°58′	5,3	12,5	14 %	in 0,6 Vol. u. m.	in 2 Vol., bei 10 Vol. opal.
2.	0,8901	−13°36′				in 1 Vol. u. m.	in 2,5 Vol., von 4,5 Vol. ab Trbg.

841. Öl von Ocimum gratissimum.

Ein von der Firma Roure-Bertrand Fils[2]) untersuchtes Öl von *Ocimum gratissimum* L. war in Dabakala (Elfenbeinküste) destilliert worden. Es roch genau wie Ajowanöl und zeigte die Konstanten: d_{15° 0,9105, $\alpha_D + 0°58'$, löslich in 1,2 Vol. 80 %igem Alkohol. Es enthielt 44 % Phenol, das durch den Schmelzpunkt (49,5 bis 50,5°) als Thymol identifiziert wurde.

Die botanische Untersuchung des Materials hatte E. G. Camus ausgeführt.

Ein gleiches Öl erhielten Schimmel & Co.[3]) aus Zentralafrika. Es hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,9055, $\alpha_D + 0°50'$,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 19.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1913, 21.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 73.

$n_{D20°}$ 1,49373, S. Z. 0,4, E. Z. 3,5, nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igem Alkohol, löslich in 9 Vol. u. m. 80 %igem Alkohol mit minimaler Opalescenz und in 0,5 Vol. u. m. 90 %igem Alkohol. Das Öl war von hellbrauner Farbe und thymianartigem Geruch und enthielt 35 % Thymol.

842. Öl von Ocimum viride.

Ocimum viride Willd., die Moskitopflanze, enthält reichliche Mengen gewürzig duftenden ätherischen Öls in den Öldrüsen der Blätter, weshalb sie als Schutz gegen Moskitos empfohlen wird. Vier Pflanzen, um das Bett gestellt, sollen einen besseren Schutz gewähren als ein Moskitonetz. Diese Wirksamkeit wird aber von J. P. Quinton[1]) in Abrede gestellt.

Dem Imperial Institute in London im März 1907 aus der Sierra Leone übersandte Blätter wurden von E. Goulding und R. G. Pelly[2]) mit Wasserdampf destilliert und ergaben ca. 0,35 % eines orangegelb gefärbten ätherischen Öls von aromatischem, thymianähnlichem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack: $d_{15°}$ 0,9115, $[\alpha]_D + 1°30'$, löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 25 % vom Sdp. 165 bis 180° ($d_{15°}$ 0,8614; $[\alpha]_D + 0°33'$), 20 % vom Sdp. 180 bis 200° ($d_{15°}$ 0,8804; $[\alpha]_D + 1°40'$), 20 % vom Sdp. 200 bis 220° ($d_{15°}$ 0,9164; $[\alpha]_D + 2°38'$), 20 % vom Sdp. 220 bis 235° ($d_{15°}$ 0,9548; $[\alpha]_D + 3°38'$), 10 % vom Sdp. 235 bis 250° ($d_{15°}$ 0,9565; $[\alpha]_D + 5°14'$).

An Bestandteilen wurden nachgewiesen: Thymol (32 %), Alkohole (40 %, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$), Ester (2 %, berechnet auf $C_{10}H_{17}OCOCH_3$); den Rest bildet ein Terpen oder Terpengemisch von starkem Brechungsvermögen und citronenähnlichem Geruch mit den Konstanten: Sdp. 160 bis 166°, $d_{15°}$ 0,8456, $\alpha_D + 0°10'$.

Im September 1904 aus Northern Nigeria bezogene Blätter gaben nach einer Untersuchung im Imperial Institute 1,2 % ätherisches Öl. Der Unterschied im Ölgehalt wird darauf zurück-

---

[1]) Annual Report on Government Gardens and Parks in Mysore for the year 1902/03, 11. Dieser Bericht enthält auch eine gute Abbildung von *Ocimum viride* Willd. und einzelnen Teilen der Pflanze.

[2]) Proceed. chem. Soc. 24 (1908), 63. — Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 209.

geführt, daß diese und die oben erwähnten Blätter zu verschiedenen Jahreszeiten gepflückt sind.

Schimmel & Co.[1]) untersuchten ein Öl, das ihnen vom Imperial Institute zugesandt worden war. Es roch thymianartig, war von brauner Farbe und zeigte folgende physikalische Konstanten: d_{15° 0,9338, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,50418. Das Öl löste sich in 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisierte. Eine Bestimmung mit 5 %iger Lauge ergab einen Gehalt von 52 % Phenol, das mit Thymol identisch war.

843. Öl von Ocimum sanctum.

Ocimum sanctum L. wird auf den Philippinen häufig in Gärten kultiviert. Die Blätter, die 48 Stunden nach dem Abpflücken destilliert wurden, lieferten nach R. F. Bacon[2]) 0,6 % grünes Öl von süßem, anisartigem Geruch. Es hatte folgende Konstanten: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,952, $\alpha_D \pm 0$, n_{D30° 1,5070, V. Z. 2,8. Eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 95° (9 mm) enthielt beträchtliche Mengen Methylchavicol, das durch Oxydation zu Homoanissäure (Smp. 85°) charakterisiert wurde.

Später wies B. T. Brooks[3]) noch Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und Linalool in dem Öl nach.

844. Öl von Ocimum pilosum.

Das Öl von *Ocimum pilosum* Roxb.[4]) ist von Kshitibhusan Bhaduri[5]) dargestellt worden. Es ist in den frischen Samen und auch in den Blättern enthalten, nicht aber in den getrockneten Samen. Dies erklärt der Autor dadurch, daß das sehr flüchtige Öl während des Trocknens verdampft oder verharzt. Das Öl ist eine blaßgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die wie Lemongrasöl riecht. Die Eigenschaften sind: $d_{25,5^\circ}$ 0,8872, $\alpha_D -3,7^\circ$, $n_{D24,5^\circ}$ 1,4843. Es enthält 34 % Citral und 41 % Citronellal

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 66.

[2]) Philippine Journ. of Sc. **5** (1910), A, 261.

[3]) *Ibidem* **6** (1911), A, 345.

[4]) Nach dem Index Kewensis ist *Ocimum pilosum* Willd. synonym mit *O. Basilicum* L.; *O. pilosum* Roxb. kommt nicht im Index vor.

[5]) Journ. Americ. chem. Soc. **36** (1914), 1772.

(gekennzeichnet durch die Kondensationsprodukte mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin), Cineol, Limonen und Thymol. Beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat wurden 75 % des Öls absorbiert.

845. Öl von Ocimum micranthum.

Th. Peckolt[1]) erhielt aus den wohlriechenden Blättern des in Brasilien „Großer Majoran" genannten *Ocimum micranthum* Willd. 0,14 % ätherisches Öl; $d_{28°}$ 0,982.

Die fleischigen, angenehm aromatisch riechenden Blätter des nahe verwandten *O. carnosum* Lk. et Otto geben nach demselben Autor[2]) 0,25 % ätherisches Öl.

Familie: SOLANACEAE.

846. Öl von Datura Stramonium.

Aus den (trocknen?) Blättern des Stechapfels, *Datura Stramonium* L. (Familie der *Solanaceae*) erhielt H. Haensel[3]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,045 % eines dunkelbraunen, bei 20° festen, nach Tabak riechenden Öls; $d_{30°}$ 0,9440. Nach Entfärben des Öls mit Tierkohle in ätherischer Lösung und Entfernung des Lösungsmittels war die S. Z. 52,4, die V. Z. 9,57.

847. Öl von Fabiana imbricata.

Aus dem ätherischen Extrakt der Blätter von *Fabiana imbricata* Ruiz et Pavon (Familie der *Solanaceae*) erhielt H. Kunz-Krause[4]) durch Dampfdestillation und Ausschütteln des Destillationswassers mit Äther eine kleine Menge ätherisches Öl, das in der Hauptsache bei 275° siedete, während ein kleiner Teil schon bei 130° überging. Der Hauptbestandteil, der Fabianol genannt wurde, gab bei der Analyse auf $C_{54}H_{90}O_4$ stimmende Zahlen.

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 374.

[2]) *Ibidem* 373.

[3]) Chem. Zentralbl. **1910**, II. 1539.

[4]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 10.

848. Tabaköl.

Zur Gewinnung des Tabaks werden mehrere Arten der Gattung *Nicotiana* L. (Familie der *Solanaceae*) kultiviert. Der fermentierte Tabak enthält ein ätherisches Öl, das sich durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen läßt. Auf Veranlassung von H. Thoms[1]) destillierten Schimmel & Co. 15 kg gut fermentierten Uckermärker Tabak, wobei sie 6 g Öl erhielten, das von Thoms untersucht wurde. Es war dunkel gefärbt, balsamartig dick und besaß einen an Kamillen erinnernden Geruch. Beim Schütteln des in Äther gelösten Öls mit verdünnter Kalilauge nahm diese kleine Mengen eines Phenols auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging die größte Menge zwischen 295 und 315° als grün gefärbtes Destillat über.

Ein ganz andres ätherisches Öl entsteht beim Verrauchen des Tabaks. Thoms erhielt bei einer besondern Versuchsanordnung[1]) aus 20 kg verrauchten Tabaks 75 g eines ätherischen Öls, das ein Phenol und wahrscheinlich Furfurol enthielt. Das von Phenol befreite Öl fing bei 190° an zu sieden, die Hauptmenge ging von 220 bis 230°, ein weiterer Teil von 230 bis 260° über. Nachgewiesen wurden Schwefel und Stickstoff. Das Öl muß einen stark giftigen Körper enthalten, da sich beim Arbeiten mit ihm heftige Kopfschmerzen, Brechreiz, Schwindel und Zittern in den Beinen einstellten.

S. Fränkel und A. Wogrinz[2]) glaubten für den Träger des Tabakgeruchs ein flüchtiges, mit Nicotin nicht identisches Alkaloid ansprechen zu müssen.

Neuerdings ist es W. Halle und E. Přibram[3]) gelungen, durch Behandlung von 300 kg ungarischen Tabaks (von *Nicotiana rustica* L.?) mittlerer Sorte mit einem organischen Lösungsmittel in der Wärme 140 g (=0,047 %) eines gelben, betäubend stark nach Tabak riechenden Öls zu gewinnen. Es war völlig stickstofffrei, reagierte gegenüber Lackmus sauer und siedete bei 26 mm von 77 bis 100°. Obgleich es vorher mit Sodalösung ausgeschüttelt war, zeigte es nach der Destillation wiederum

[1]) Vortrag, gehalten auf der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München 1899. Chem. Ztg. **23** (1899), 852.

[2]) Monatsh. f. Chem. **23** (1902), 236; Chem. Zentralbl. **1902**, I. 1370.

[3]) Berl. Berichte **47** (1914), 1394.

saure Reaktion. Die Säure wurde durch Geruch, Siedepunktsbestimmung, Bestimmung der Dichte, Titration und Analyse des Bariumsalzes als Isovaleriansäure erkannt. In einem von 72 bis 82° (18 mm) siedenden Anteil war ein Kohlenwasserstoff enthalten, dem möglicherweise die Formel $C_{10}H_{18}$ oder $C_{11}H_{20}$ zukommt. Als Abbauprodukt liefert der Kohlenwasserstoff eine in Chloroform unlösliche Säure, die mit Terephthalsäure identisch zu sein scheint, und eine in Chloroform lösliche Säure, vermutlich Isobutylessigsäure. Das Tabaköl enthält auch eine hochsiedende, sauerstoffhaltige Verbindung.

Familie: SCROPHULARIACEAE.

849. Leptandraöl.

Unter „Leptandra" versteht die U. S. Ph. die getrockneten Rhizome und Wurzeln von *Veronica virginica* L. (*Leptandra virginica* Nuttall, Familie der *Scrophulariaceae*). Von dieser Droge haben F. B. Power und H. Rogerson[1]) 55,56 kg mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei sie 19,79 kg Extrakt gewannen, von denen 2 kg mit Wasserdampf behandelt wurden. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 0,9 g = 0,016 %, auf die trockne Droge berechnet. Das Öl siedete bei 25 mm zwischen 120 und 160°; es war eine dunkelbraune, bewegliche Flüssigkeit von starkem, durchdringendem Geruch, die mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gab.

850. Öl von Buddleia perfoliata.

Schimmel & Co.[2]) beschreiben das Öl aus den Blättern und Blüten von *Buddleia perfoliata* H. B. et K., einem zu den *Scrophulariaceae* gehörigen Holzgewächs mit dem volkstümlichen Namen „*Salvia bolita*". Der baumartige Strauch findet sich in den gemäßigten Strichen der Provinz Mexico; daselbst, und zwar in Xochimilco, wurde auch das Öl destilliert, das der genannten Firma vom Instituto Medico Nacional in Mexico zugesandt worden war. Es ist von hellgelber Farbe und hat einen

[1]) Journ. chem. Soc. 97 (1910), 1945.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 124.

eigentümlichen, aber angenehmen Geruch, der vielleicht von Fettaldehyden herrührt, die in kleiner Menge in dem Öl enthalten sind, die aus Mangel an Untersuchungsmaterial aber leider nicht identifiziert werden konnten. Die übrigen Eigenschaften des Öls sind folgende: $d_{15°}$ 0,8862, $\alpha_D + 25°$, S. Z. 0,6, E. Z. 8,1, mit geringer Trübung löslich in 4 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols.

851. Limnophilaöl.

Die Blätter einer auf den Philippinen vorkommenden *Limnophila*-Art (Familie der *Scrophulariaceae*) liefern nach B. T. Brooks[1]) in einer Ausbeute von etwa 0,2 % ein nach Rosmarin riechendes Öl von der Dichte 0,850.

Familie: ACANTHACEAE.

852. Öl von Strobilanthes lupulinus.

In einer englischen Zeitschrift[2]) wird ein Öl erwähnt, das sehr wahrscheinlich von *Strobilanthes lupulinus* Nees (*S. Dalzellii* T. Anders), einer in der Nähe von Bombay in ungeheurer Menge wachsenden Acanthacee stammt. Das aus den Blütenknospen destillierte Öl hatte einen kräftigen, angenehmen Geruch und zeigte die Eigenschaften: d 0,9648, $\alpha - 16° 30'$, n 1,4688, S. Z. 1,7, E. Z. 257.

Familie: RUBIACEAE.

853. Gardeniaöl.

Das aus frischen, zur Blütezeit gesammelten Gardenien[3]) nach dem Macerationsverfahren mit Hilfe von Vaselinöl in einer Ausbeute von 0,0704 % gewonnene Gardeniaöl ist nach E. Parone[4]) von gelblicher Farbe und besitzt bei 20,5° das

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. **6** (1911), A, 346.

[2]) Perfum. Record **2** (1911), 96.

[3]) Verschiedene Arten der Gattung *Gardenia* (Familie der *Rubiaceae*) besitzen einen höchst angenehmen Geruch, z. B. *G. florida* L. und *G. grandiflora* Lour., die auch bei uns als Zierpflanzen kultiviert werden.

[4]) Boll. Chim. Farm. **41** (1902), 489; Chem. Zentralbl. **1902**, II. 703.

spezifische Gewicht 1,009. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D + 1,47°$ (bei 20°, 50 mm Rohr). Bei gewöhnlichem Druck begann das Öl unter teilweiser Zersetzung bei 204° zu sieden, während es bei einem Druck von 12 bis 15 mm größtenteils zwischen 84 und 150° überging. Als Bestandteile des Gardeniaöls hat Parone folgende Körper nachgewiesen: Benzylacetat, Styrolylacetat (Acetat des Methylphenylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CH \cdot [OCOCH_3]CH_3$), Linalool, Linalylacetat, Terpineol und Anthranilsäuremethylester.

Das Benzylacetat bildet den Hauptbestandteil des Gardeniaöls, während das dem Öl eigentümliche Aroma vor allem durch das Styrolylacetat bedingt wird.

854. Öl von Chione glabra.

Herkunft. Der zur Familie der *Rubiaceae* gehörige Baum, *Chione glabra* DC., heißt wegen des aromatischen Geruchs seiner Blüten auf der westindischen Insel Grenada „*Violette*". Auf Puerto Rico führt er den Namen „*Palo blanco*". Das Holz und die Rinde besitzen einen unangenehmen, etwas fäkalartigen Geruch, der sich beim Liegen an der Luft allmählich verliert.

Gewinnung und Eigenschaften. Durch Destillation mit Wasserdampf läßt sich aus der Rinde nach Angaben von B. H. Paul und A. J. Cownley[1]) ein blaßgelbes ätherisches Öl gewinnen (Ausbeute 1,5 %), das schwerer als Wasser ist und beim Abkühlen auf —20° zu einem Haufen nadelförmiger Kristalle erstarrt.

Zusammensetzung. Das Öl, das in hohem Maße den Geruch der Rinde besitzt, ist von W. R. Dunstan und T. A. Henry näher untersucht worden[2]). Es besteht hauptsächlich aus einem flüssigen, bei niederer Temperatur kristallinisch erstarrenden Körper, der bei etwa 160° (34 mm) siedet, das spez. Gewicht 0,850 bei 15° besitzt und nach der Formel $C_8H_8O_2$ zusammengesetzt ist. Sein Geruch ist aromatisch und schwach fäkalartig; mit Acetanhydrid liefert er einen bei 88° schmelzenden Essigester. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehen Verbindungen, die das Vorhandensein einer Carbonylgruppe anzeigen;

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 51.

[2]) Journ. chem. Soc. 75 (1899), 66.

das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus dem Körper Salicylsäure und als weiteres Zersetzungsprodukt Phenol, während durch Salpetersäure Pikrinsäure gebildet wird. Hieraus geht hervor, daß die Verbindung o-Oxyacetophenon, $C_6H_4 \cdot OH^{[2]} \cdot CO \cdot CH_3^{[1]}$ ist, und tatsächlich stimmte das aus o-Nitrozimtsäure auf großem Umwege synthetisch dargestellte Präparat mit dem aus dem Öl isolierten überein.

Außer o-Oxyacetophenon findet sich in dem Öl noch ein farbloser, kristallisierender, bei 82° schmelzender Körper, der vielleicht ein Alkylderivat des Phenols ist, aber seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Ferner enthält das Öl Spuren stickstoffhaltiger Verbindungen, doch ist es nicht gelungen, Indol oder dessen Derivate, auf deren Vorhandensein der Geruch des Rohmaterials schließen läßt, nachzuweisen.

855. Öl von Morinda citrifolia.

Aus den Früchten der in den Tropen verbreiteten Rubiacee *Morinda citrifolia* L., worin früher C. J. E. Lohmann[1]) eine höhere Fettsäure in Verbindung mit einem Ester gefunden hat, läßt sich ein ätherisches Öl gewinnen, das in Java von A. W. K. de Jong aus den *„Bengkudu"* oder *„Tjangkudu"* genannten Früchten destilliert und von P. van Romburgh[2]) untersucht worden ist.

Das gelblich gefärbte Produkt hatte das spez. Gewicht 0,927 bei 13° und war infolge der Ausscheidung kleiner Kristalle trübe; diese schmolzen, aus Alkohol umkristallisiert, bei 60° und bestanden, wie die Analyse zeigte, aus Paraffinen. Das von Kristallen befreite Öl löste sich fast vollständig in verdünnter Natronlauge. In der Lösung ließen sich Capronsäure (Smp. —5,2°; $d_{15°}$ 0,932) und Caprylsäure (Smp. 15,2°; $d_{14°}$ 0,913) sowie Spuren höherer Fettsäuren nachweisen.

In dem nur wenige Prozente betragenden neutralen Anteil des Öls konnten nach der Verseifung Äthylalkohol (charakterisiert durch den Siedepunkt und die Jodoformreaktion), sowie wahrscheinlich Methylalkohol und fuselartig riechende Alkohole nachgewiesen werden.

[1]) Verslag 's lands plantentuin, Buitenzorg **1896**, 59.

[2]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, **1909**, 17.

Der Gehalt an Säuren beträgt mehr als 90 %, eine für ätherische Öle seltene Erscheinung.

856. Nuanuablätteröl.

Aus den Blättern eines „*Nuanua*" genannten, der Gattung *Nelitris* Gärtn. (Familie der *Rubiaceae*) angehörenden Baumes, die Schimmel & Co.[1]) von Samoa erhalten hatten, wurden bei der Dampfdestillation 0,63 % eines gelbgrünen, ambraartig riechenden Öls von folgenden Konstanten gewonnen: $d_{15°}$ 0,9025, $\alpha_D + 9° 30'$, $n_{D20°}$ 1,48490, S. Z. 2,2, E. Z. 7,4, löslich in etwa 8 Vol. 90 %igen Alkohols unter geringer Paraffinabscheidung.

Der Geruch des durch Wasserdestillation aus demselben Material in einer Ausbeute von nur 0,104 % erhaltenen Öls war auch ambraartig, aber weniger kräftig und angenehm als der des durch Dampfdestillation dargestellten. $d_{15°}$ 0,9373; $\alpha_D - 10° 10'$; $n_{D20°}$ 1,50142; S. Z. 11,0; E. Z. 11,0; löslich in etwa 12 Vol. 90 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

Familie: CAPRIFOLIACEAE.

857. Holunderblütenöl.

Das Öl der Blüten des Holunderstrauches, *Sambucus nigra* L. (Familie der *Caprifoliaceae*), ist verschiedentlich sowohl aus frischem, wie aus getrocknetem Material dargestellt worden[2]). Die Gewinnung geschah meist so, daß das bei der Destillation erhaltene Wasser mit Kochsalz versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft wurde. Auf diese Weise erhielt Pagenstecher 0,32 % Öl. Schimmel & Co. erzielten durch Dampfdestillation, ohne Anwendung von Äther, aus frischen Blüten eine Ausbeute von 0,0037, aus trocknen von 0,027 %.

Holunderblütenöl bildet gewöhnlich eine bei mittlerer Temperatur butter- oder wachsartige, hellgelbe bis gelbgrüne Masse von intensivem Holundergeruch, der besonders in großer Ver-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 145.

[2]) J. Eliason, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 9 I. (1824), 246. — F. L. Winckler, Pharm. Zentralbl. 1837, 781. — Repertor. f. d. Pharm. 73 (1841), 35. — Müller, Arch. der Pharm. 95 (1846), 153.

dünnung hervortritt. Seltner ist das Öl flüssig, es erstarrt dann aber beim Abkühlen (Winckler).

Es enthält nach Gladstone[1]) ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. Das Stearopten ist nach H. Haensel[2]) ein Gemisch von Palmitinsäure und dem Paraffinkohlenwasserstoff Tricosan, $C_{23}H_{48}$.

Blätter, Blüten und Früchte des Holunders enthalten nach E. Bourquelot und E. Danjou[3]) ein Sambunigrin genanntes Glucosid, das sich durch Emulsin in Benzaldehyd und Blausäure spalten läßt.

858. Attichblätteröl.

Die (frischen?) Blätter des Attichs oder Zwergholunders, *Sambucus Ebulus* L. (Familie der *Caprifoliaceae*), ergaben nach H. Haensel[4]) bei der Destillation 0,0763 % eines dunkelbraunen, unangenehm riechenden Öls. d_{15° 0,8998; S. Z. 250,9; E. Z. 46,0. Es verliert beim Verseifen seinen unangenehmen Geruch und es tritt ein angenehmer, an getrocknete Aprikosen und Pfirsiche erinnernder auf. Das Öl enthält Palmitinsäure und einen nicht näher gekennzeichneten Alkohol.

Familie: VALERIANACEAE.

859. Öl von Nardostachys Jatamansi.

Die Wurzel von *Nardostachys Jatamansi* DC. (Familie der *Valerianaceae*) gibt nach Kemp[5]) bei der Destillation etwa 1 % eines ätherischen Öls von hellgelber Farbe. d_{22° 0,9748; $\alpha_D - 19^\circ 5'$.

Aus der in Japan als Riechstoff geschätzten Droge *„Kansho-ko“*, die wahrscheinlich der mit Blattresten besetzte Wurzelstock von *Nardostachys Jatamansi* DC. ist, isolierte Y. Asahina[6]) 1,9 % eines grünlichgelben, angenehm riechenden Öls, das an der Luft leicht verharzt; d_{15° 0,9536; $[\alpha]_D - 11^\circ 30'$; n_{D8° 1,571;

[1]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 545.

[2]) Pharm. Ztg. **50** (1905), 412.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **22** (1905), 154, 210, 219. — Vgl. auch Guignard, Compt. rend. **141** (1905), 16.

[4]) Apotheker Ztg. **25** (1910), 303.

[5]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica. Vol. II, 237.

[6]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1907**, 355.

S. Z. 0; V. Z. 45,7; V. Z. nach Actlg. 66,42. Es enthält ein bei 250 bis 254° siedendes Sesquiterpen ($d_{15°}$ 0,932).

860. Baldrianöl.

Oleum Valerianae. — Essence de Valériane. — Oil of Valerian.

Herkunft. Der zur Familie der *Valerianaceae* gehörende Baldrian, *Valeriana officinalis* L., und mehrere seiner Abarten sind wildwachsend und teils auch kultiviert über die gemäßigten und nördlichen Länder Europas und Asiens verbreitet. Das in dem Wurzelstock der Pflanze enthaltene, eigenartig riechende ätherische Öl hat wohl schon früh die Aufmerksamkeit auf sie gezogen und den Gebrauch der Wurzel als Heilmittel herbeigeführt. Für Handels- und Destillationszwecke wird die Pflanze in Deutschland (Thüringen), Frankreich (Dép. du Nord), Holland, England und Nordamerika angebaut.

Gewinnung. Zur Destillation wird die Baldrianwurzel meist trocken, seltener frisch benutzt. Während Trommsdorff behauptet, daß die trockne Wurzel verhältnismäßig mehr Öl liefert als die frische, übt nach Zeller der frische oder trockne Zustand keinen merklichen Einfluß auf die Ölausbeute aus. Nach P. Carles[1]) enthält der frische Wurzelsaft eine Oxydase, die für die Bildung der riechenden Bestandteile vielleicht von Bedeutung ist. Über die in der Baldrianwurzel enthaltenen Ölzellen siehe W. Unger, Apotheker Ztg. **27** (1912), 1021.

Schimmel & Co. erhielten aus trockner Thüringer Wurzel 0,5 bis 0,9 %, aus holländischer etwa 1 % Öl. Die stark sauren Destillationswässer enthalten Baldriansäure, die sich vermutlich während der Destillation durch Spaltung des in der Wurzel enthaltenen Bornylvalerianats bildet.

Eigenschaften. Baldrianöl ist im frischen Zustand eine gelbgrüne bis bräunlichgelbe, ziemlich dünne, schwach saure Flüssigkeit von durchdringendem, charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch. Altes Öl ist dunkelbraun und dickflüssig; es reagiert stark sauer und riecht wegen seines Gehalts an freier Baldriansäure höchst widerlich. Das sich aus alten Ölen bisweilen abscheidende Stearopten besteht aus Borneol.

---

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **12** (1900), 148.

Das spez. Gewicht liegt in der Regel zwischen 0,920 und 0,960. Abnorm leicht waren die von Oliviero zu der unter „Zusammensetzung" besprochenen Untersuchung verwendeten Öle, die aus frischen Wurzeln der in Frankreich in den Départements Vosges und Ardennes wild wachsenden Pflanze hergestellt waren. Ihr spez. Gewicht wird mit 0,880 bis 0,912 bei 0° angegeben, was einer Dichte von etwa 0,868 bis 0,900 bei 15° entspricht. α_D — 8 bis — 13°; $n_{D20°}$ 1,485; S. Z. 14 bis 50; E. Z. 50 bis 100; trübe oder bisweilen auch garnicht löslich in 80 %igem Alkohol, löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Ältere Öle sind leichter löslich, etwa in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Obwohl das Baldrianöl schon seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zu wiederholten Malen untersucht worden war[1]), ist erst in späterer Zeit durch die Identifizierung der einzelnen Bestandteile, hauptsächlich durch die Arbeiten von G. Bruylants[2]) und Oliviero[3]), seine Zusammensetzung klar gelegt worden.

Unter den Bestandteilen des Öls ist die Baldriansäure, die von der Pflanze ihren Namen erhielt, am längsten bekannt. Es war ferner festgestellt worden, daß bei der Oxydation des Öls gewöhnlicher Campher entsteht.

Die niedrigste Fraktion des Baldrianöls besteht aus einem Gemisch von l-Camphen[4]) und l-Pinen. Von Terpenen ist

---

[1]) J. B. Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharm. **18** I. (1809), 3 und Liebigs Annalen **6** (1833), 176 und **10** (1834), 213. — Ettling, *ibidem* **9** (1834), 40. — Gerhardt u. Cahours, Annal. de Chim. et Phys. III. **1** (1841), 60. — F. Rochleder, Liebigs Annalen **44** (1842), 1. — C. Gerhardt, *ibidem* **45** (1843), 29 und Journ. f. prakt. Chem. **27** (1842), 124. — Pierlot, Annal. de Chim. et Phys. III. **14** (1845), 295 und **56** (1859), 291.

[2]) Berl. Berichte **11** (1878), 452.

[3]) Compt. rend. **117** (1893), 1096. — Bull. Soc. chim. III. **11** (1894), 150 und **13** (1895), 917.

[4]) Die von Oliviero aufgestellte Behauptung, daß Baldrianöl und Spiköl die ersten Öle gewesen seien, in denen Camphen aufgefunden wurde, ist irrtümlich. Über das Vorkommen von Camphen im Citronellöl und im Ingweröl wurde schon im Bericht von Schimmel & Co. vom Oktober 1893 auf S. 11 und 22 berichtet. Die erste Veröffentlichung von Oliviero (sowie die von Bouchardat über Spiköl) erschien aber erst im Heft der Comptes rendus vom 23. Dezember 1893.

nach Olivieros Ansicht, für die aber Tatsachen nicht angeführt werden, noch eine kleine Menge wenig aktiven Citrens (?) anwesend.

Die bei gewöhnlichem Luftdruck oberhalb 180° siedenden Anteile des verseiften Öls enthalten l-Borneol. Es ist ursprünglich im Öl als Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure zugegen; bei weitem die größte Menge ist an Baldriansäure gebunden. Nach J. E. Gerock[1]) enthält das Öl ungefähr 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % des Borneolesters der übrigen drei Säuren.

Die zwischen 132 und 140° (50 mm) siedende Fraktion enthält wahrscheinlich Terpineol, das nicht im kristallinischen Zustand isoliert werden konnte. Die Bildung von Dipentendichlorhydrat läßt aber mit ziemlicher Sicherheit auf Terpineol schließen.

Bei 160 bis 165° (50 mm) geht ein linksdrehendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ und bei 190° ein Körper über, dessen Analysen auf $C_{15}H_{26}O$ stimmen und der, wie aus seinem Verhalten gegen Benzoesäureanhydrid und Salzsäure hervorgeht, ein Alkohol ist.

Aus dem Wasser, das beim Auswaschen des Öls nach der Verseifung erhalten wurde, schied Oliviero einen in Blättchen kristallisierenden Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ ab. Dieser ist stark linksdrehend und schmilzt bei 132°. Nach F. A. Flückiger[2]) enthalten die höchst siedenden Fraktionen des Baldrianöls ein gegen 300° siedendes, blau gefärbtes Öl.

Lediglich auf Grund der Elementaranalyse glaubte Bruylants[3]) in der von 285 bis 290° übergehenden Flüssigkeit Borneoläther oder Borneoloxyd $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$ vor sich zu haben, was aber wenig wahrscheinlich ist und jedenfalls noch des Beweises bedarf.

MEXICANISCHES BALDRIANÖL.

Eine aus Mexico erhaltene, wahrscheinlich von *Valeriana mexicana* DC. abstammende Baldrianwurzel ist von Schimmel & Co.[4])

---

[1]) Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen **19** (1892), 82; Jahresb. f. Pharm. 1892, 445.

[2]) Arch. der Pharm. **209** (1876), 204.

[3]) Berl. Berichte **11** (1878), 452.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 47.

destilliert worden. Auffallenderweise wurde dabei nur klares Wasser erhalten, aus dem sich kein Öl abschied. Erst bei der Kohobation des Destillationswassers sonderte sich oben in der Vorlage eine ölige, widerwärtig nach Baldriansäure riechende Flüssigkeit ab, deren spezifisches Gewicht 0,949 bei 15° betrug. Optisch war sie inaktiv und wurde beim Schütteln mit Sodalösung von dieser bis auf wenige übrig bleibende Flocken aufgenommen. Durch Titrieren mit alkoholischer Kalilauge wurde die Säurezahl 415 gefunden, einem Gehalt von 89 % Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ entsprechend.

Mexicanische Baldrianwurzel liefert demnach fast gar kein ätherisches Öl, sondern nur freie Baldriansäure. Da die Wurzel an und für sich stark nach der Säure riecht, so ist anzunehmen, daß diese darin im freien Zustand enthalten ist und sich nicht erst durch die Destillation bildet.

861. Kessowurzelöl.

Herkunft und Gewinnung. Die japanische Baldrianwurzel kommt nicht, wie man anfangs annahm, von *Patrinia scabiosaefolia* Link her, sondern von *Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miq., einer Pflanze, die in Japan *„Kesso Kanokosô“* genannt wird. Sie gibt bei der Destillation bis 8 % Öl (meist 5 bis 6,5 %) und ist somit bedeutend ölreicher als die gewöhnliche Baldrianwurzel.

Eigenschaften. Das optisch linksdrehende Öl ist im Geruch von Baldrianöl kaum zu unterscheiden, nur ist es schwerer. $d_{15°}$ 0,960 bis 1,004; α_D —23 bis —34°; $n_{D20°}$ 1,477 bis 1,487; S. Z. 1 bis 20; E. Z. 92 bis 134; E. Z. nach Actlg. 145 bis 157; löslich in 1 bis 2,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen ganz schwache Opalescenz.

Zusammensetzung[1]. Auch in der Zusammensetzung ist das Kessoöl dem Baldrianöl sehr ähnlich, denn es enthält fast alle Bestandteile wie dieses und außerdem einen Körper, der das höhere spez. Gewicht verursacht, das Kessylacetat. Bei der fraktionierten Destillation geht zuerst ein stark saurer, abscheulich nach faulem Käse riechender Vorlauf über, der Essigsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich auch Valeraldehyd enthält.

[1] J. Bertram u. E. Gildemeister, Arch. der Pharm. 228 (1890), 483.

Die von 155 bis 160° siedende Fraktion dreht stark nach links und besteht, wie der entsprechende Anteil des Baldrianöls, aus l-α-Pinen (Nitrosopinen, Smp. 101°) und l-Camphen[1]), (Isoborneol, Smp. 212°). Zwischen 170 und 180° ging Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123°) über. Es ist aber fraglich, ob dies Terpen einen Bestandteil des ursprünglichen Öls bildet oder ob es erst durch die Einwirkung der Säuren auf Pinen oder Terpineol entstanden ist.

Das Borneol des Kessoöls ist, wie das des Baldrianöls, linksdrehend und als Essigsäure- und Isovaleriansäureester vorhanden. Das im Baldrianöl gefundene Bornylformiat fehlt im Kessoöl ganz. Terpineol wurde durch die Bildung des Dipentendijodhydrats (Smp. 76°) in der von 200 bis 220° siedenden Fraktion nachgewiesen. Andre für Terpineol charakteristische Reaktionen konnten wegen der schwer zu entfernenden Verunreinigung mit Borneol nicht erhalten werden. Die zwischen 260 und 280° übergehende Fraktion von ausgesprochenem Sesquiterpengeruch gab mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat. Die höchstsiedenden Anteile des Kessoöls enthalten, neben einem blauen Öl, den Essigester eines Alkohols $C_{14}H_{24}O_2$, das Kessylacetat.

Kessylacetat, $C_{14}H_{23}O_2CH_3CO$, ist ein dickflüssiges, bei —20° nicht fest werdendes Öl. Es geht im Vakuum (15 bis 16 mm Druck) zwischen 178 und 179° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°; α_D —70° 6′.

Der Kessylalkohol, $C_{14}H_{24}O_2$, kristallisiert in großen, schön ausgebildeten Kristallen im rhombischen System. Er ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Er schmilzt bei 85° und siedet bei 11 mm Druck zwischen 155 und 156°, bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 302°. Seine alkoholische Lösung ist linksdrehend.

Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht ein um 2 Wasserstoffatome ärmerer Körper, der in derben, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln kristallisiert und das polarisierte Licht nach rechts ablenkt.

Das im Baldrianöl gefundene blaue Öl ist im Kessoöl ebenfalls enthalten.

---

[1]) J. Bertram u. H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 18.

862. Speiköl.

Die in den steirischen Alpen wachsende, unscheinbare Speik-Pflanze, *Valeriana celtica* L., liefert die früher unter den Namen Alpenspik, celtischer Spik, *Spica celtica* bekannte Droge. Die Wurzel gibt bei der Destillation 1,5 bis 1,75 % ätherisches Öl von starkem, mehr an Römisch-Kamillen- und Patchouliöl als an Baldrianöl erinnerndem Geruch. Es hat das spez. Gewicht 0,967 und siedet von 250 bis 300°[1]).

Ein von H. Haensel[2]) in einer Ausbeute von 0,1 % erhaltenes Öl roch nach Baldrian- und Haselwurzel. $d_{20°}$ 0,9693; α_D — 42°; V. Z. 62,5; E. Z. des vorher verseiften und dann acetylierten Öls 71,9; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Es enthielt Palmitinsäure und ein bei etwa 255° siedendes Sesquiterpen von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9359, α_D — 30,88°.

Familie: COMPOSITAE.

863. Ageratumöl.

Die in warmen Ländern sehr verbreitete Composite *Ageratum*[3]) *conyzoides* L. findet sich beispielsweise auf Java[4]), in Mittel-Afrika[5]) und besonders in Annam[6]), wo sie wegen ihres massenhaften Auftretens eine Plage für den Pflanzer bedeutet.

Die Pflanze wurde zuerst in Buitenzorg von P. van Romburgh[1]) destilliert, der dabei das Auftreten von Methylalkohol beobachtete. $d_{27,5°}$ 1,015; α_D — 2,75°. Das Öl siedete bei ungefähr 260° und dürfte der Sesquiterpenreihe angehörende Verbindungen enthalten.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1887**, 36.

[2]) Chem. Zentralbl. **1909**, II. 1557.

[3]) *Ageratum mexicanum* Sims hat nach H. Molisch u. S. Zeisel (Berichte bot. Ges. **6** [1888], 353) im frischen Zustand einen wahrscheinlich von einem ätherischen Öl herrührenden Geruch, während die Pflanze im getrockneten Zustand nach Cumarin riecht, von dem ein Gehalt von 0,06 % nachgewiesen worden ist. Die Blätter von *A. brachystephanum* Reg. enthalten ebenfalls nach dem Absterben Cumarin.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 57.

[5]) E. de Wildeman, Notices sur les plantes utiles. Publication de l'État du Congo **1906**, Vol. II. Fasc. 1, p. 110.

[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 8.

Ein andres, ebenfalls aus Java stammendes Muster hatte: $d_{15°}$ 1,028, α_D — 1° 22′, löslich in 1 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols[1]).

Roure-Bertrand Fils[2]) geben für ein Ageratumöl, das sie aus Annam erhalten hatten, folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 1,1090, α_D — 1° 20′, S. Z. 0,9, E. Z. 11,2, fast vollständig löslich in 5 u. m. Vol. 80 %igen und in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl war in einer Ausbeute von 0,0054 % destilliert worden.

864. Hundefenchelöl.

Zu den in Nordamerika verbreiteten *Eupatorium*-Arten (Familie der *Compositae*) gehört auch das von den Küstenstrichen Virginiens an durch die Südstaaten verbreitete *Eupatorium capillifolium* (Lam.) Small. (*E. foeniculaceum* Willd.). Der volkstümliche Name „Hundefenchel, Dog Fennel" erklärt sich durch die dem Fenchel ähnlichen Blätter der Pflanze.

Ein in Florida aus der ganzen Pflanze destilliertes Öl war von heller Farbe und hatte einen aromatisch pfefferartigen, dem Fenchel völlig unähnlichen Geruch. $d_{15°}$ 0,935; α_D + 17° 50′. Es enthielt große Mengen von Phellandren[3]). Ein zweites, aus blühendem Kraut hergestelltes Öl (Ausbeute etwa 0,1 %) hatte $d_{15°}$ 0,926, α_D + 18° 38′, E. Z. 7,11 und hohen Phellandrengehalt[4]). Während diese Öle Rechtsdrehung zeigten, waren 30 Proben, die E. R. Miller[5]) im Laufe von 11 Jahren aus Material, das in Alabama gesammelt worden war, destilliert hatte, sämtlich linksdrehend. Die Ausbeute betrug 0,8 bis 1,35 % aus frisch gesammeltem Kraut; $d_{25°}^{25°}$ 0,9278 bis 0,9472; α_D — 3,7 bis — 16,8°; $n_{D20°}$ 1,50055 bis 1,50688; S. Z. 0,18 bis 0,25; V. Z. 10,92 bis 13,67; löslich in etwa 0,7 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr zeigte sich Trübung. Das Öl enthielt höchstens Spuren von Aldehyden und Ketonen und vielleicht ein wenig Salicylsäure. Durch eine Methoxylbestimmung wurde die Anwesenheit eines Phenoläthers festgestellt, der sich als Thymohydrochinon-dimethyläther (Sdp. 244°) erwies und den Hauptbestandteil

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 8.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 70.

[4]) *Ibidem* April **1904**, 99.

[5]) Bulletin of the University of Wisconsin No. 693. Madison (Wisc.) 1914, S. 7.

des Öls bildete. Bei der Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure lieferte es Thymohydrochinon (Smp. 142°), das sich zu Thymochinon (Smp. 44 bis 45°) oxydieren ließ. Durch Destillation des Öls mit Alkohol gelang es, eine Fraktion abzuscheiden, die Terpene von niedrigem spezifischem Gewicht (bis 0,8295 bei 25°) und Phellandrene (Nitrosite, Smp. 96 bis 98°, 100 bis 101° und 111 bis 114°) enthielt. Pinen und Sabinen konnten nicht nachgewiesen werden. Auch Linalool scheint nicht zu den Bestandteilen des Öls zu gehören, wohl aber Borneol, das durch die Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 116 bis 117°) charakterisiert wurde. In der Verseifungslauge des Öls waren neben Essigsäure (Silbersalz) auch noch andre flüchtige Säuren vorhanden.

865. Ayapanaöl.

Herkunft. *Eupatorium triplinerve* Vahl (*E. Ayapana* Vent.) ist eine im äquatorialen Amerika einheimische, in andern tropischen Gegenden vielfach verwilderte, in Ostindien, Mauritius, Mayotta und Réunion angebaute Composite, deren Blätter als Ayapanatee bei Verdauungsstörungen, Darm- und Lungenleiden verwendet werden. Bei der Destillation gaben sie 1,14 % ätherisches Öl[1]).

Eigenschaften[1]). Öl von lichtgrüner Farbe und eigentümlichem Geruch. $d_{15°}$ 0,9662 bis 0,9808; $\alpha_D + 2° 55'$ bis $+ 6°$; n_D 1,50882[2]); S. Z. 5,5 (1 Bestimmung); E. Z. 5,9 bis 8,0; E. Z. nach Actlg. 23,4 (1 Bestimmung); löslich in 1½ bis 4½ Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation gingen bei 3,5 mm Druck 57,4 % von 40 bis 104°, 28 % von 104 bis 105° über; im Rückstand blieben 15,9 %[1]). Bei 12 mm Druck siedeten von einem andern Öl 8 % von 55 bis 116°, 80 % von 116 bis 119° und 12 % von 119 bis 123°[2]).

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von F. W. Semmler[2]) bestand die Hauptfraktion des Öls aus einem Gemisch eines sauerstoffhaltigen Körpers mit einem Sesquiterpen. Um die erstere Verbindung rein darzustellen, wurde die nach

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 14; April 1908, 14.
[2]) Berl. Berichte 41 (1908), 509.

dem Kochen über Natrium konstant bei 118° (12 mm) siedende Fraktion mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Der so erhaltene Körper, dessen Zusammensetzung zu $C_{12}H_{18}O_2$ gefunden wurde, hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 118° (12 mm), $d_{20°}$ 0,9913, $\alpha_D \pm 0$, n_D 1,51339, Mol.-Refr. gefunden 58,88, berechnet für $C_{12}H_{18}O_2/\overline{_2}$ 57,42. Da die Beständigkeit gegen Natrium auf einen ätherartigen Körper hinwies, wurde die Substanz mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor behandelt, wodurch sie in Thymohydrochinon überging (Sdp. 150 bis 160° unter 12 mm Druck; Smp. 143°), das durch Oxydation zu Thymochinon (Smp. 48°; Monoxim, Smp. 160 bis 161°) näher charakterisiert wurde. Daneben war als Zwischenprodukt der Reaktion der Monomethyläther $C_{11}H_{16}O_2$ (Sdp. 117 bis 130° unter 12 mm Druck; $d_{20°}$ 1,0111; n_D 1,5188) entstanden. Den Hauptbestandteil des Öls bildete also der Dimethyläther des Thymohydrochinons, der bis dahin nur von O. Sigel[1]) im Arnicawurzelöl aufgefunden worden war.

Wahrscheinlich enthält das Öl auch kleine Mengen Cumarin. Die im frischen Zustand fast geruchlose Pflanze besitzt nach dem Trocknen einen charakteristischen Geruch nach Cumarin und Melilotsäure. E. Heckel[2]), der die Beobachtung gemacht hat, daß Anästhetica imstande sind, aus frischen Pflanzen Cumarin in Freiheit zu setzen, fand, daß bei der frischen Ayapanapflanze durch Behandlung mit Äthylchlorid der Duft schon nach 5 bis 6 Minuten, mit Äthyläther und Chloroform nach etwa 15 Minuten auftritt.

866. Öl von Eupatorium serotinum.

Aus dem Kraut des im östlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika vorkommenden *Eupatorium serotinum* Mchx. erhielt E. R. Miller[3]) 0,51 % Öl (berechnet auf das nicht

[1]) Liebigs Annalen **170** (1873), 345.

[2]) Compt. rend. **152** (1911), 1825.

[3]) Bulletin of the University of Wisconsin No. 693, Madison (Wisc.) 1914, S. 38. — Nach demselben Autor konnten aus dem Kraut von *Eupatorium purpureum*, *E. hyssopifolium* und *E. perfoliatum* kein oder nur Spuren Öl gewonnen werden. — Aus den Wurzeln von *E. aromaticum* L. erhielt C. H. Blouch (Americ. Journ. Pharm. **62** [1890], 124) bei der Destillation mit Wasser 0,8 % ätherisches Öl.

getrocknete Kraut); $d_{25°}$ 0,9075; α_D linksdrehend; $n_{D24°}$ 1,4990; S. Z. 0,5; V. Z. 28,7; V. Z. nach Actlg. 61,92; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von 1,7 Vol. trübte sich die Lösung. Das Öl war ziemlich dunkel gefärbt, sodaß eine genaue Bestimmung der Drehung nicht möglich war; es enthält vermutlich Spuren Salicylsäure und scheint in der Hauptsache aus Sesquiterpenen zu bestehen.

867. Liatrisöl.

Die Blätter von *Liatris spicata* Willd. (Familie der *Compositae*) enthalten nach W. F. Henry[1]) 0,09 % ätherisches Öl. Wegen ihres Gehalts an Cumarin, der aber niedriger ist als bei *L. odoratissima* Willd., hat man im botanischen Garten von Marseille anscheinend erfolgreiche Anbauversuche[2]) mit der Pflanze angestellt.

Liatris odoratissima Willd. (Hirschzunge, Hundszunge, dog's oder hound's tongue, vanilla) ist stellenweise im Savannenwald von Nordcarolina bis Florida in großen Mengen anzutreffen. Die Blätter, die frisch wenig, trocken aber stark cumarin- und vanilleartig riechen, werden vielfach als Mottenmittel und zum Parfümieren von Tabak verwendet. W. Procter[3]) wies in ihnen Cumarin nach, das zeitweise daraus im Grossen dargestellt worden ist. Aus 1 lb. trockner Blätter erhielt Th. F. Wood[4]) 2 bis 2,5 Drachmen (0,78 bis 0,98 %) reines Cumarin. Außerdem enthalten die Blätter einen sehr unangenehm und anhaftend riechenden Körper, das Liatrol.

Die Akklimatisierung der Pflanzen in Marseille ist nicht gelungen[2]).

868. Grindeliaöl.

Aus dem trocknen Kraut der im westlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika einheimischen *Grindelia robusta* Nutt. (Familie der *Compositae*) erhielt H. Haensel[5])

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. **64** (1892), 603.

[2]) Parfum. moderne **3** (1910), 77.

[3]) W. Procter jun., Americ. Journ. Pharm. **31** (1859), 556; Jahresber. d. Chem. **1860**, 486; Pharm. Zentralbl. **1860**, 896.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. **12** (1882), 764.

[5]) Apotheker Ztg. **18** (1903), 499. — Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

bei der Destillation 0,288 % eines stark und nicht angenehm riechenden Öls. $d_{15°}$ 0,9582; α_D (umgerechnet aus der alkoholischen Lösung) —8°8′; V. Z. 75,1; V. Z. nach Actlg. 162,1. Es enthält 8 % eines braunen, phenolartigen Öls und Borneol.

869. Öl von Solidago odora.

Herkunft. Die große Compositen-Gattung *Solidago* ist in den Vereinigten Staaten Nordamerikas mit nicht weniger als 75 Arten vertreten, von denen etwa 50 östlich des Felsengebirges vorkommen, die sämtlich unter der Bezeichnung Goldrute („Golden-rod") bekannt sind. Viele dieser Pflanzen besitzen mehr oder weniger aromatische Eigenschaften, und einige sind in gewissen Gegenden so reichlich vorhanden, daß sie als gewöhnliches Unkraut betrachtet werden.

Solidago odora Ait. wird „Sweet scented golden-rod" oder „Blue mountain tea" genannt; ihr Verbreitungsgebiet wird von New Hampshire, Florida, Missouri und Texas begrenzt.

Die Ausbeute beträgt bei der Destillation etwa 1 %, zuweilen aber wurde weniger (bis herab zu 0,64 %), einmal auch bedeutend mehr Öl (1,53 %) erhalten[1]). Die Handelsöle sind meist nicht rein, sondern Destillate aus Gemischen von *Solidago odora* mit andern Kräutern[2]).

Eigenschaften. Das Öl hat einen kräftig aromatischen, gleichzeitig an Anis und Safrol erinnernden, aber nicht besonders angenehmen Geruch. $d_{15°}$ 0,94 bis 0,96[3]); α_D + 9° 20′ bis + 13° 12′; $n_{D25°}$ 1,506 bis 1,514; V. Z. 7 bis 9; V. Z. nach Actlg. 19,4; löslich in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols[1]).

Zusammensetzung. Das Öl ist von E. R. Miller und J. M. Moseley[1]) untersucht worden. Nachgewiesen wurde Methylchavicol durch die Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°) und Homoanissäure (Smp. 85 bis 86°). Der Methylchavicolgehalt betrug etwa 76 % (Methoxylbestimmung). Anethol war abwesend; auch Phenole, Aldehyde und Ketone fehlten. Das Vorhandensein von α-Pinen ist zweifelhaft; der Kohlenwasserstoff

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 1286.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 64; Oktober **1906**, 72.
[3]) *Ibidem* Oktober **1891**, 40.

lieferte zwar ein Nitrosochlorid vom Smp. 103°, aber keine richtig schmelzenden Nitrolaminbasen. Die Phellandrenreaktion fiel negativ aus; auch Campher konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde Borneol durch den Schmelzpunkt (203 bis 204°) und das Phenylurethan (Smp. 138 bis 139°) charakterisiert. Außer Borneol scheint noch ein andrer Alkohol im Öl vorzukommen. In den Verseifungslaugen waren vermutlich drei flüchtige Säuren und eine nicht flüchtige enthalten.

870. Öl von Solidago canadensis.

Das frische, blühende Kraut von *Solidago canadensis* L. gibt 0,63 % Öl. Es ist von hellgelber Farbe und hat einen sehr angenehmen, süßlich aromatischen Geruch. $d_{15°}$ 0,859; α_D — 11° 10′[1]).

Das Öl enthält etwa 85 % Terpene und zwar wesentlich Pinen, neben dem etwas Phellandren und Dipenten und vielleicht auch Limonen vorhanden sind. Die höher siedenden Anteile bestehen aus Borneol, Bornylacetat und Cadinen. Quantitative Bestimmungen ergaben einen Gesamtgehalt von 9,2 % Borneol, wovon 3,4 % als Acetat anwesend sind. Es ist merkwürdig, wie eng sich dieses Goldrutenöl seiner chemischen Zusammensetzung nach an die aus einer ganz andern Pflanzenfamilie erhaltenen Fichtennadelöle anschließt.

871. Öl von Solidago rugosa.

Solidago rugosa Mill. wächst an feuchten Stellen; sie ist von Neufundland östlich bis Ontario und südöstlich bis zum Golf von Mexico verbreitet. Das frische Kraut lieferte[2]) 0,4 % ätherisches Öl ($d_{25°}^{23°}$ 0,8620; α_D — 12° 8′; $n_{D23°}$ 1,4813; V. Z. 4,22; V. Z. nach Actlg. 10,97), das zwischen 165 und 180° siedete und hauptsächlich aus l-α-Pinen zu bestehen schien, worauf die Eigenschaften und die Bildung eines Nitrosochlorids hindeuteten. Die Konstanten der höher siedenden Anteile wiesen darauf hin, daß auch d-Limonen und β-Pinen zu den Bestandteilen des Öls zu rechnen sind.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 57; April 1897, 53.

[2]) E. R. Miller u. J. M. Moseley, Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 1285.

872. Öl von Solidago nemoralis.

Schimmel & Co.[1]) beschreiben ein Öl von *Solidago nemoralis* Ait., das ihnen aus Nordamerika zugesandt war. Das hellolivgrüne Öl hatte einen eigenartigen, etwas an Cypressenöl erinnernden Geruch. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,8799, α_D — 23° 10′, E. Z. 14,4, E. Z. nach Actlg. 38,2. Das Öl war trübe löslich in etwa 7 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

Ein neuerdings von E. R. Miller und M. H. Eskew[2]) untersuchtes Öl war im Oktober in einer Ausbeute von 0,322 % aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{25°}^{25°}$ 0,8532; α_D — 16,17°; $n_{D18°}$ 1,47397; löslich in etwa 4 Vol. 90 %igen und etwa 24 Vol. 70 %igen Alkohols; V. Z. 5,6; V. Z. nach Actlg. 9,4. Miller und Eskew fanden in dem Öl etwa 0,6 % Phenole und ferner als Hauptbestandteil α-Pinen. Das Pinen zeigte α_D — 19,37°, woraus die Autoren schließen, daß ein Gemisch von l- und d-α-Pinen vorliegt. Es wurde durch die Darstellung des Nitrosochlorids und des Nitrolpiperidids (Smp. 118 bis 119°) gekennzeichnet. Phellandren wurde nicht gefunden, ebensowenig Borneol, obwohl ein campherartiger Geruch, der sich bei der Oxydation einer für Borneol in Betracht kommenden Fraktion bemerkbar machte, auf die Anwesenheit dieses Alkohols deutete. Der Nachweis von Campher mißlang, wohl aber wurde aus dem Öl Salicylsäure durch Schütteln mit 3 %iger Kalilauge abgeschieden. Sie gab die Farbreaktion mit Ferrichloridlösung und entwickelte bei der Behandlung mit Methylalkohol und Schwefelsäure den bekannten Geruch des Methylsalicylats. In der Verseifungslauge des Öls war Essigsäure enthalten (Silbersalz).

873. Erigeronöl.

Oleum Erigerontis. — Essence d'Erigeron. — Oil of Erigeron. Oil of Fleabane.

Herkunft. *Erigeron canadensis* L. ist ein sehr gemeines, besonders auch in den amerikanischen Pfefferminzfeldern vorkommendes, zur Familie der *Compositae* gehörendes Unkraut, das in seiner Heimat die Namen „Fleabane", „Horseweed" oder

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 65.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **36** (1914), 2538.

„Butterweed" führt. Das frische Kraut gibt bei der Destillation 0,33[1]) bis 0,66[2]), trocknes nur 0,26 %[2]) Öl, das in den Vereinigten Staaten eine beschränkte medizinische Anwendung findet.

Eigenschaften. Erigeronöl ist im frischen Zustand farblos oder hellgelb und dünnflüssig und hat einen eigentümlichen, aromatischen, etwas an Kümmel erinnernden Geruch und einen etwas stechenden Geschmack. An der Luft verharzt es schnell und wird dabei dickflüssiger und dunkler. Zuweilen scheiden sich aus dem Öl Kristalle ab[2]). $d_{15°}$ 0,8565 bis 0,868[1]); $\alpha_D + 52$[1]) bis $+83°$[2]); S. Z. 0; E. Z. 39 bis 108; E. Z. nach Actlg. 67 bis 108. Manchmal löst sich das Öl im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols, oft bleibt die Lösung auch nach Zusatz von mehreren Vol. trübe.

Zusammensetzung. Das Erigeronöl siedet fast vollständig bei 175°[3]) und besteht zum allergrößten Teil aus d-Limonen. Durch Einleiten von Salzsäure wurde ein Dichlorhydrat[4]) vom Smp. 47 bis 48°[5]), mit Brom ein Tetrabromid vom Smp. 104 bis 105°[6]) erhalten. Zur weiteren Kennzeichnung des Limonens stellte F. W. Meissner[7]) die Nitrosochloride und aus dem α-Nitrosochlorid die Benzylaminverbindung vom Smp. 90 bis 92° dar.

Aus der von 205 bis 210° siedenden Fraktion erhielt Hunkel[8]) ebenfalls ein Nitrosochlorid, dessen Piperidid bei 159 bis 160° schmolz und demnach als Terpineolnitrolpiperidid anzusehen ist. Der zweite Bestandteil des Erigeronöls ist also Terpineol.

874. Öl von Blumea balsamifera.

Herkunft und Gewinnung. Die in Indien einheimische, halbstrauchige Composite *Blumea balsamifera* DC. ist vom Himalaya bis nach Singapur und dem Malayischen Archipel, z. B. auf den

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73.
[2]) F. Rabak, Pharm. Review **23** (1905), 81; **24** (1906), 326.
[3]) F. B. Power, Pharm. Rundsch. (New York) **5** (1887), 201.
[4]) Vigier u. Cloez, Journ. de Pharm. V. **4** (1881), 236.
[5]) F. Beilstein u. E. Wiegand, Berl. Berichte **15** (1882), 2854.
[6]) O. Wallach, Liebigs Annalen **227** (1885), 292.
[7]) Americ. Journ. Pharm. **65** (1893), 420.
[8]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 137.

Philippinen[1]), verbreitet. Sie wächst auch in Burma[2]), Tongkin[3]), China und auf den Inseln Hai-nan und Formosa.

Durch Destillation der Pflanze wird auf Hai-nan sowie in der chinesischen Provinz Kwang-tung der sogenannte Ngaicampher, *Ngai-fên*, in beträchtlichen Quantitäten gewonnen. Von Hoi-han auf Hai-nan sollen jährlich 15000 lbs. davon ausgeführt werden. Der rohe Ngaicampher wird in Canton raffiniert und heißt dann *Ngai-p-'ien*[4]). Im Süden Chinas erzeugt man etwa 15000 bis 18000 lbs., die im Lande selbst verbraucht werden[5]). Auch in Burma wird der Campher dargestellt[6]).

Der Ngaicampher wird in China zu rituellen Zwecken sowie medizinisch gebraucht; auch wird er den feinen Sorten Tusche zugesetzt[7]).

Das ätherische Öl ist in den Stengeln und Blättern der Pflanze enthalten. Als Ausbeuten werden angegeben von R. F. Bacon[1]), der die Einführung der Destillation auf den Philippinen befürwortet, 0,1 bis 0,4 %, von Cayla[2]) 0,25 %. Versuche, die vom Indischen Forest Department ausgeführt worden sind, sollen 1,88 % ergeben haben[8]).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Schimmel & Co. erhielten im Jahre 1895 eine Probe des Ngaicamphers, die eine gelblichweiße, krümelig kristallinische Masse darstellte und aus fast reinem l-Borneol bestand[9]). Die Identität des Ngaicamphers mit dem linksdrehenden Borneol war schon früher von S. Plowman[10]) und von F. A. Flückiger[11]) erkannt worden.

---

[1]) R. F. Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 127; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 180.

[2]) V. Cayla, Journ. d'Agriculture tropicale **9** (1909), 251.

[3]) *Ibidem* **8** (1908), 30; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 154.

[4]) E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 1150.

[5]) Journ. d'Agriculture tropicale **13** (1913), 317.

[6]) Buchners Neues Repert. f. d. Pharm. **23** (1874), 321; Hanbury, Science Papers, 1876, p. 394.

[7]) Flückiger, Pharmacognosie. III. Aufl. Berlin 1891, S. 158; Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1879, p. 518.

[8]) Perfum. Record **3** (1912), 341.

[9]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 74.

[10]) Pharmaceutical Journ. III. **4** (1874), 710. — Neues Repert. f. d. Pharm. **23** (1874), 325.

[11]) Pharmaceutical Journ. III. **4** (1874), 829.

In Buitenzorg[1]) wurde aus den Blättern von *Blumea balsamifera* ein Öl erhalten, dessen spezifisches Gewicht 0,944 bei 28° betrug.

Vor einer Reihe von Jahren kamen Schimmel & Co. in den Besitz eines dunkelbraunen Ngaicampheröls von borneolartigem, charakteristischem Geruch, das wahrscheinlich schon von der Hauptmenge des Borneols durch Wasserdampfdestillation befreit worden war.

Dieses Öl, das von R. Jonas[2]) untersucht worden ist, hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,950, α_D — 12° 30′, $n_{D20°}$ 1,48151, S. Z. 23,35, E. Z. 1, E. Z. nach Actlg. 198 (entspr. 63,95 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ergab als erste Fraktion eine kleine Menge eines Öls vom Sdp. 38° (40 mm) bis 80° (30 mm). Darin, wie auch in der folgenden Fraktion, konnte Cineol durch die Jodoldoppelverbindung vom Smp. 111,5° nachgewiesen werden. Die nächstfolgende Fraktion (α_D + 4° 10′), die zwischen 80° (30 mm) und 75° (12 mm) destillierte, gab ein Nitrosochlorid vom Smp. 103,5°. Mit Rücksicht auf den Siedepunkt dieser Fraktion ist es wahrscheinlich, daß hier das Nitrosochlorid des Limonens vorlag. Da die weitere Fortsetzung der Vakuumdestillation durch reichliche Ausscheidung von festen Kristallen (Borneol) erschwert wurde, war eine Entfernung dieser Substanz durch Ausfrieren erforderlich. Zuerst wurden dem Öl aber mit Sodalösung Spuren zweier fester Säuren, wahrscheinlich Palmitinsäure und Myristinsäure, darauf mit 5%iger Natronlauge ein Phenol entzogen. Die sich bei starkem Abkühlen aus dem phenol- und säurefreien Öl abscheidenden Kristalle stellten ein Gemisch von l-Borneol und l-Campher dar. Zur Isolierung des Borneols wurde ein Teil davon im Autoklaven mit Phthalsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, die gebildete Phthalestersäure in verdünnter Sodalösung aufgenommen und die alkalische Lösung nach Ausschütteln mit Äther unter Zusatz von Natronlauge im Dampfstrom destilliert. Das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Borneol erstarrte in der Vorlage zu blättrigen Kristallen vom Smp. 203°. Der Destillationsrückstand der Ätherlösung gab bei

---

[1]) Verslag 's lands plantentuin Buitenzorg **1895**, 38.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 149.

der Behandlung mit Hydroxylamin Campheroxim vom Smp. 118 bis 119°. Das von Borneol und Campher befreite rückständige Öl war in der Hauptsache ein Gemisch von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, das nach der Destillation im Dampfstrom bei etwa 280° sott.

Das durch Ausschütteln des Öls mit Natronlauge erhaltene Phenol schmolz bei 82 bis 83° und gab bei der Elementaranalyse auf die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ stimmende Werte und bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus dem zuerst von P. Friedländer und L. C. Schnell[1]) aus dem Phloroglucintrimethyläther dargestellten, später von S. von Kostanecki und J. Tambor[2]) genauer studierten Phloracetophenondimethyläther. Diesem Körper kommt, wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, folgende Konstitution zu:

CH
$H_3CO\cdot C$ COH
HC $C\cdot CO\cdot CH_3$
$C\cdot OCH_3$

Dargestellt wurden von Abkömmlingen dieses Phenols das Acetylderivat (Smp. 106 bis 107°), ein Bromid $C_{10}H_{11}O_4Br$ (Smp. 187°), das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°) und dessen Acetylderivat (Smp. 130°).

Der aus dem Phloracetophenondimethyläther erhaltene Trimethyläther (Smp. 103°) ließ sich mit 3,3 %iger Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur zu einer Ketosäure $C_{11}H_{12}O_6$ oxydieren, die unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bei 155,5° schmolz. Der Schmelzpunkt des Oxims lag bei 88,5 bis 93°.

In einem von R. S. Pearson in Dehra Dun in Indien erhaltenen Ngaicampher, der aus lufttrockenen Blättern destilliert war, fanden Schimmel & Co.[3]) etwa 75 % l-Campher und 25 % l-Borneol neben ganz verschwindend kleinen Mengen eines gelblichen Öls. Das Rohprodukt hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ —46,26° in 54,18 %iger Lösung in Xylol und den

[1]) Berl. Berichte **30** (1897), 2152.
[2]) *Ibidem* **32** (1899), 2262.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 149.

Smp. 175°. Dieselbe Xylollösung gab nach der Acetylierung eine Verseifungszahl von 46,4, entsprechend 13,2 % Borneol. Daraus berechnen sich 24,4 % Borneol im Ngaicampher selbst. Die Trennung der beiden Bestandteile geschah auf die gebräuchliche Art durch Überführung des Borneols in die Phthalestersäure und Abtreiben des Camphers durch Wasserdampf.

Worauf der Umstand zurückzuführen ist, daß der Ngaicampher manchmal nur aus l-Borneol, manchmal aber aus einem Gemisch von l-Borneol mit l-Campher besteht, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht ist das zur Gewinnung benutzte Pflanzenmaterial schuld daran, wobei zu berücksichtigen ist, daß auch *Blumea lacera* DC. (siehe dieses Öl) einen ähnlichen Campher liefert.

875. Öl von Blumea lacera.

Blumea lacera DC., eine perennierende, in Indien verbreitete Pflanze, besitzt einen starken, campherartigen Geruch und wird deshalb von den Eingeborenen als Mittel gegen Fliegen und andre Insekten angewandt.

W. Dymock[1]) erhielt bei der Destillation von 150 lbs. des frischen, blühenden Krautes etwa zwei Unzen (0,085 %) eines hellgelb gefärbten Öls vom spez. Gewicht 0,9144 bei 26,7° und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 66°$.

Nach V. Cayla[2]) heißt die Pflanze in Burma „*Kadu*" und gibt bei der Destillation eine größere Menge Blumeacampher als *B. balsamifera*.

876. Öl von Pluchea foetida.

Das frische Kraut der im südlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika heimischen Composite *Pluchea foetida* DC. (*P. camphorata* DC.) liefert nach F. Rabak[3]) 0,025 % blaßgoldgelbes ätherisches Öl. d 0,9329; $\alpha_D - 10,8°$; $n_{D23°}$ 1,4845; S. Z. 4,1; E. Z. 44; E. Z. nach Actlg. 104. Es löst sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von 5 Vol. und mehr trübt sich die Lösung. Von Bestandteilen wurde Cineol (Smp. der Jodolverbindung 113°) nachgewiesen.

[1]) Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 985.

[2]) Journ. d'Agriculture tropicale 9 (1909), 252.

[3]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 485.

877. Sphaeranthusöl.

Die in Indien vielfach in der Medizin verwendete, rosenartig riechende Composite *Sphaeranthus indicus* L. gibt nach W. Dymock[1]) bei der Destillation ein tief dunkelrotes, dickes, in Wasser ziemlich lösliches ätherisches Öl. Aus 150 lbs. frischen Krautes wurde etwa ½ Unze (0,022 %) Öl erhalten.

878. Öl von Helichrysum Stoechas.

Das Öl aus der blühenden Pflanze von *Helichrysum Stoechas* DC. wird in Spanien als Mittel gegen Blasen- und Nierenleiden benutzt. Es riecht wie geringe Coniferen-Destillate und siedet zu etwa ¾ zwischen 155 und 170° und zu ¼ zwischen 170 und 260°. $d_{15°}$ 0,873. Der Hauptbestandteil ist wahrscheinlich α-Pinen[2]).

879. Öl von Helichrysum arenarium.

Aus den Blüten von *Helichrysum arenarium* DC. (*Gnaphalium arenarium* L.) erhielt H. Haensel[3]) 0,04 % eines schmutzig grünen, betäubend, stark aromatischen, beim Verdunsten deutlich nach Sellerie riechenden Öls. $d_{20°}$ 0,921; S. Z. 14,45; V. Z. 9. Bei 20° scheidet es einen festen Körper ab. Es enthält ein bei 48 bis 50° schmelzendes, in Alkohol unlösliches Stearopten, eine von 34 bis 36° schmelzende Säure und geringe Mengen eines Phenols, vermutlich p-Kresol.

880. Öl von Helichrysum saxatile.

Helichrysum saxatile Moris enthält nach L. Francesconi und R. Sernagiotto[4]) ein Öl von eigentümlich stechendem, aber ziemlich angenehm an Rosen erinnerndem Geruch. d 0,9020; α_D —11,71°; n_D 1,4769. Aldehyde und Phenole sind abwesend. Es destilliert größtenteils bei 240° und enthält anscheinend einen zur hydroaromatischen Reihe gehörigen Körper, vielleicht ein sauerstoffhaltiges Sesquiterpenderivat.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. III. **14** (1884), 985.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 54.

[3]) Chem. Zentralbl. **1910**, II. 1538.

[4]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 419; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 835.

881. Öl von Helichrysum angustifolium.

Helichrysum angustifolium DC. (*H. italicum* G. Don) ist ein im südlichen Europa sehr verbreitetes, angenehm duftendes Kraut, das große Strecken bedeckt. Es wächst z. B. massenhaft auf dem Monte Portofino bei Genua, ferner in Ungarn und Dalmatien.

Bei der Destillation erhielten Schimmel & Co.[1]) aus trocknem Kraut 0,075 % Öl. $d_{15°}$ 0,892 bis 0,920; $\alpha_D + 4°25'$ bis $-9°40'$; $n_{D20°}$ 1,4745 bis 1,4849; S. Z. bis 15; E. Z. 39 bis 134; löslich in 9 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols, zuweilen unter Paraffinabscheidung.

Nach Heine & Co.[2]) enthält das Öl reichliche Mengen Nerol (siehe Bd. I, S. 379), teils verestert und teils frei.

882. Alantöl.

Oleum Helenii. — Essence de Racine d'Aunée. — Oil of Elecampane.

Herkunft und Gewinnung. Bei der Destillation der zerkleinerten Alantwurzel, der Wurzel von *Inula Helenium* L. (Familie der *Compositae*), mit Wasserdämpfen erhält man 1 bis 3 % einer festen, kristallinischen, von sehr wenig flüssigem Öl durchtränkten Masse, die als Alantöl bezeichnet wird. Es findet als solches kaum eine andre Verwendung als zur Darstellung von Alantolacton (Helenin von C. Gerhardt)[3]).

Eigenschaften. Normales Alantöl mit vollem Alantolactongehalt bildet eine aus farblosen Nadeln bestehende Masse, die von wenig braunem Öl durchtränkt ist und bei etwa 30 bis 45° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Der Geruch ist eigenartig und erinnert vielleicht etwas an Ladanum[4]). $d_{30°}$ (im überschmolzenen Zustand) 1,015 bis 1,038; $\alpha_D + 123°45'$ (1 Bestimmung); $n_{D20°}$ 1,52208 (1 Bestimmung); S. Z. 6 bis 8; E. Z. 160 bis 180; E. Z. nach Actlg. 199 (1 Bestimmung).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80; April **1909**, 51; Oktober **1911**, 48; April **1914**, 62.

[2]) D. R. P. 209382; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1785.

[3]) Ann. de Chim. et Phys. II. **72** (1839), 163 und III. **12** (1844), 188. — Liebigs Annalen **34** (1840), 192 und **52** (1844), 389.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 23.

Bei Ölen, die teilweise von Alantolacton befreit waren, sind folgende Werte ermittelt worden[1]: $d_{15°}$ 1,015 bis 1,043, α_D + 91° 40′ (1 Bestimmung), $n_{D20°}$ 1,5141 bis 1,5233, S. Z. 10 bis 24, E. Z. 135 bis 168, E. Z. nach Actlg. 160 bis 182; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols klar oder mit Trübung, nach Zusatz von mehr Lösungsmittel tritt Opalescenz bis Trübung ein.

Zusammensetzung. Alantöl besteht zum weitaus größten Teil aus Alantolacton, dem kleine Mengen von Alantolsäure, Alantol und einem Körper, den Kallen[2]) Helenin nannte und der von J. Sprinz[3]) als Isoalantolacton bezeichnet wird, beigemengt sind. Näheres darüber siehe Bd. I, S. 541.

Die dem Alantolacton entsprechende Alantsäure oder Alantolsäure $C_{14}H_{20}\langle {OH \atop COOH}$, zu deren Salzen sich das Alantolacton beim Erwärmen mit Alkalien löst, kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 94° unter Wasserabspaltung. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich zum größten Teil; aus der heißen, wäßrigen Lösung fallen beim Erkalten feine Kriställchen aus, die aus Alantsäure bestehen, jedoch durch Lacton verunreinigt sind. Bei der leichten wechselseitigen Überführbarkeit der beiden Körper ist es erklärlich, daß im rohen Alantöl stets neben Alantolacton auch Alantsäure enthalten ist.

Alantol, ein gegen 200° siedendes Öl, kommt nur in sehr geringer Menge und, wie es scheint, nur in ganz frischer Alantwurzel vor. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit und ist ein Isomeres des gewöhnlichen Camphers, $C_{10}H_{16}O$. Durch Destillation mit Phosphorpentasulfid entsteht daraus Cymol, $C_{10}H_{14}$, vom Sdp. 175°.

In den höchstsiedenden Anteilen des Öls ist ein blauer Körper enthalten.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 7.

[2]) Berl. Berichte **6** (1873), 1506. Vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone. Inaug.-Dissertation. Rostock 1895. J. Bredt und W. Posth (Liebigs Annalen **285** [1895], 349) schlagen vor, den Namen Helenin fallen zu lassen, weil damit nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet werden.

[3]) Arch. der Pharm. **239** (1901), 201.

883. Öl von Inula viscosa.

Inula viscosa Ait. (Familie der *Compositae*) ist eine klebrig anzufühlende Pflanze, die an der ganzen Riviera verbreitet ist und mit ihrem harzig balsamischen Geruch die Luft erfüllt. In der Volksmedizin werden die frischen Blätter gegen Schlangenbisse verwendet, und auf Euböa setzt man das frische Kraut dem Wein zu, wahrscheinlich um ihm den dort beliebten harzigen Geschmack zu erteilen. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus dem Kraut bei der Destillation 0,062 % eines dunkelbraunen, dickflüssigen, nicht angenehm riechenden Öls, das bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Paraffin ausschied. Die aus ihm isolierten Fettsäuren waren flüssig. $d_{25°}$ 1,006; S. Z. 164,63; E. Z. 15,77.

Roure-Bertrand Fils[2]) haben aus algerischem Kraut ein hellbraun gefärbtes Öl destilliert, das gleichzeitig nach Ysop und Eucalyptusöl roch. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9436, α — 24° 0′, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. unter Abscheidung von Paraffin. Mit 10 Vol. 70 %igen Alkohols blieb die Lösung etwas trübe. Etwa 70 % des Öls wurden von 50 %iger Resorcinlösung aufgenommen, sodaß Cineol den Hauptbestandteil des Öls zu bilden scheint.

884. Öl von Inula graveolens.

Die in den Mittelmeerländern weit verbreitete Composite *Inula graveolens* (L.) Desf. liefert bei der Wasserdampfdestillation[3]) ein braunes, grünlich fluoreszierendes Öl; $d_{15°}$ 0,9754; α_D — 36° 40′; $n_{D20°}$ 1,47597; S. Z. 8,45; E. Z. 161,3; E. Z. nach Actlg. 239,38; löslich in 3 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Dem Geruch nach zu urteilen, enthält das Öl Bornylacetat.

885. Öl von Osmitopsis asteriscoides.

Die auf dem Tafelberg in Südafrika in üppiger Menge wachsende *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass. (*Osmites Bellidiastrum* Thbg., *Bellidiastrum osmitoides* Less.) wird, mit

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80.
[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 23.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 83.

Weingeist infundiert, im Kaplande als Heilmittel gegen Lähmung angewendet.

Das ätherische Öl der Pflanze wurde von E. von Gorup-Besanez[1]) untersucht; es war dünnflüssig und von gelblichgrüner Farbe, von nicht angenehmem, gleichzeitig an Campher und Cajeputöl erinnerndem Geruch und hatte das spez. Gewicht 0,931 bei 16°.

Das Öl begann bei 176° zu sieden, ²/₃ gingen von 178 bis 188° und das übrige von 188 bis 208° über. Als das Thermometer auf 206° gestiegen war, zeigte sich im Retortenhalse ein geringer kristallinischer, wahrscheinlich aus Campher bestehender Beschlag.

Die von 178 bis 182° siedende Fraktion war, wie aus einer Analyse hervorging, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt und bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus Cineol, worauf auch der cajeputähnliche Geruch sowie das spez. Gewicht hindeuten.

886. Öl von Parthenium argentatum.

Die mexicanische Composite *Parthenium argentatum* Gray enthält nach P. Alexander[2]), auf trocknes Material berechnet, etwa 8 bis 10 % Kautschuksubstanz, den Guayule-Kautschuk des Handels, und etwa 0,5 % ätherisches Öl.

Zur Darstellung dieses Öls benutzte Alexander ein aus Mexico stammendes Material, das wahrscheinlich erst kurz vor der Verschiffung gesammelt und getrocknet war. Es lieferte etwa 0,015 % grünlichgelbes, schwach linksdrehendes Öl[3]) ($d_{15°}$ 0,8861), das ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestand. Bei 17 mm siedeten 30 % zwischen 50 und 60°, 20,3 % zwischen 60 und 80° und 24,8 % zwischen 120 und 160°; der Rückstand betrug 5,5 %. Von Bestandteilen wurde l-α-Pinen nachgewiesen (Smp. des Nitrosochlorids 100 bis 102°; Smp. des Nitrolbenzylamins 122°), sowie ein nach Pfeffer riechender Bestandteil, der Geruchsträger des Öls: Sdp. 130 bis 140° (17 mm), $d_{15°}$ 0,9349, $[\alpha]_{D16°}$ — 21° 24′, $n_{D16°}$ 1,496. Alexander nimmt an, daß hier

[1]) Liebigs Annalen 89 (1854), 214.

[2]) Berl. Berichte 44 (1911), 2320.

[3]) Die schlechte Ausbeute kommt daher, daß keine geeignete Apparatur zur Destillation im Großen zur Verfügung stand.

ein Sesquiterpen vorliegt; es mit einem der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren, gelang ihm nicht.

Ein andres Öl, das aus Material destilliert war, welches schon längere Zeit gelagert hatte, erwies sich als stark sauerstoffhaltig und hinterließ bei der Destillation etwa 50 % Harz.

Am Schluß seiner Arbeit sagt Alexander, daß das Öl von *Parthenium argentatum* eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem deutschen Kamillenöl zeigt. Inwieweit die Gerüche der beiden Öle ähnlich sind, ist nicht zu beurteilen, die chemische Zusammensetzung ist jedenfalls durchaus verschieden.

887. Ambrosiaöl.

Ambrosia artemisiaefolia L. (Familie der *Compositae*) ist ein in Nordamerika ziemlich gemeines Unkraut und unter der Bezeichnung „Ragweed, Hogweed, Bitterweed" und „Roman Wormwood" bekannt.

Frisches, blühendes Kraut lieferte bei der Destillation 0,07 % eines tiefgrünen Öls von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,870; $\alpha_D -26°$ [1]).

Ein Destillat aus Florida (Ausbeute 0,15 %) hatte folgende Eigenschaften [2]): $d_{15°}$ 0,876, $\alpha_D -1°$, E. Z. 7,94; mit dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohols gab das Öl eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte.

888. Parakressenöl.

Aus dem ätherischen Extrakt der Parakresse, *Spilanthes oleracea* Jacq. (Familie der *Compositae*), wurde von E. Gerber [3]) durch Destillation mit Wasserdampf ein Öl (0,27 % Ausbeute) von folgenden Eigenschaften gewonnen: d 0,847, $\alpha_D +1,85°$. Es hat einen scharfen Geschmack und destilliert in der Hauptsache zwischen 135 und 190° (35 mm). Die Hauptfraktion vom Sdp. 145 bis 155° besteht im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, dem Spilanthen, das durch Oxydation mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur von fremden Beimengungen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73.

[2]) *Ibidem* April 1904, 99.

[3]) Arch. der Pharm. 241 (1903), 270.

gereinigt werden kann und in diesem Zustand den Sdp. 135 bis 138° (25 mm) oder 220 bis 225° (bei gewöhnlichem Druck) zeigt. d 0,845. Mit Brom, in Chloroform gelöst, entsteht ein gelbes, dickliches Öl von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}Br_2$. Eine aus der Oxydationsflüssigkeit isolierte Säure hatte den Smp. 180°. Sie kristallisiert aus Wasser und gibt mit Silbernitrat und Kupfersulfat kristallinische Niederschläge. Das Bariumsalz ist amorph.

889. Santolinaöl.

Herkunft. Die im südlichen Europa heimische und in Gärten häufig gezogene Composite *Santolina Chamaecyparissus* L. zeichnet sich durch einen starken, durchdringend aromatischen Geruch aus. Wegen ihrer therapeutischen, u. a. krampfstillenden und anthelmintischen Eigenschaften war sie in früherer Zeit offizinell, und noch heute wird sie in ihrer Heimat als Volksheilmittel angewendet.

Schimmel & Co.[1]) erzielten bei der Verarbeitung von Kraut, das aus Turin stammte, 0,47 % Öl. Nach L. Francesconi und P. Scaraffia[2]) schwankt die Ausbeute, je nach dem Wachstumszustand der Pflanze, von 0,198 bis 1,15 %. Kurz vor der Blüte war sie am höchsten. Auch die Zusammensetzung des Öls ist je nach den Vegetationsperioden verschieden. Mit Hilfe der Reagentien Osmiumsäure, Eisenchloridlösung und verdünnte alkoholische Sudan-III-Lösung fanden diese Autoren, daß sich das ätherische Öl hauptsächlich in den epidermischen Geweben befindet.

Eigenschaften. Das von Schimmel & Co.[1]) hergestellte Öl war von dunkelbrauner Farbe und erinnerte im Geruch etwas an Wermut oder besser an Rainfarn. $d_{15°}$ 0,9065; $n_{D20°}$ 1,50040; S. Z. 6,6; E. Z. 16,4; E. Z. nach Actlg. 74,2; die optische Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Das Öl löste sich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung, in 80 %igem war es nicht löslich. Francesconi und Scaraffia fanden: $d_{15°}$ 0,8732, $[\alpha]_{D25°}$ — 11,74°.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 107.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 255, 318, 383; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 344, 345.

Zusammensetzung. Die ersten Fraktionen enthalten ein Terpen (Sdp. 165 bis 170°) und wahrscheinlich einen Phenoläther. Mit Hydroxylaminchlorhydrat liefert das Öl ein Oxim und ein Hydroxylaminoxim. Das zugehörige Keton nennen Francesconi und Scaraffia Santolinenon. Es ist von Francesconi und N. Granata[1]) näher untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß es aus zwei ungesättigten Ketonen $C_{10}H_{16}O$, α- und β-Santolinenon, besteht und auch noch ein drittes, gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich vom Typus des Camphers, enthält. Das α-Santolinenon ist optisch inaktiv, stellt aber einen Razemkörper dar. Der Beweis dafür wurde durch die Spaltung des α-Santolinenonhydroxylaminoxims (Smp. 190°) mittels d-Camphersulfosäure in die optischen Antipoden erbracht. Auch das β-Santolinenon ist inaktiv und wahrscheinlich racemisch. Das Hydroxylaminderivat schmilzt bei 62°. Das dritte Keton ist linksdrehend und gibt ein rechtsdrehendes Oxim vom Smp. 116 bis 117°. Das d-Camphersulfonat des l-Hydroxylaminoxims des α-Santolinenons schmilzt nach Francesconi, Granata und A. Sanna[2]) bei 192 bis 196°; $[\alpha]_D - 20,35°$. Das l-Hydroxylaminoxim des α-Santolinenons schmilzt bei 171°; $[\alpha]_D - 115,7°$.

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Hydroxylaminoxim wurde nicht, wie erwartet, das Keton zurückerhalten, das Hydroxylaminoxim verhält sich vielmehr analog dem Pulegonhydroxylaminoxim[3]). Aus den anormalen Refraktionswerten und aus dem Verhalten der Hydroxylaminderivate im Vergleich mit denjenigen des Pulegons folgern die Autoren die Richtigkeit der von ihnen für das α-Santolinenon angenommenen Konstitutionsformel.

C:CH$_2$
H$_2$C / \ CO
H$_2$C \ / CH$_2$
CH·CH(CH$_3$)$_2$

α-Santolinenon.

Beim Erhitzen des α-Santolinenonhydroxylaminoxims in alkoholischer Lösung bilden sich α-Santolinenonaminoxim (Smp. 155°)

[1]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 150; Chem. Zentralbl. **1914**, II. 1439.
[2]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 354; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 788.
[3]) Gazz. chim. ital. **45** (1915), I. 35, 167; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 1117, 1313.

und α-Santolinenondioxim (Smp. 260°). Das Dioxim entsteht in besserer Ausbeute beim Kochen des Hydroxylaminoxims mit Alkohol und Quecksilberoxyd. Beim fortgesetzten Kochen mit verdünnter Salzsäure bildet α-Santolinenonhydroxylaminoxim eine Verbindung $C_{10}H_{16}N_2$ (ein Nitrilimin?) vom Smp. 119 bis 120° und α-Santolinenoniminoxim (Smp. 169 bis 172°). Letztere Verbindung entsteht nicht immer, zuweilen wird an ihrer Stelle α-Santolinenonimin gebildet.

890. Römisch Kamillenöl.

Oleum Chamomillae Romanae. Oleum Anthemidis. — Essence de Camomille Romaine. — Oil of Chamomile.

Herkunft und Gewinnung. Die sogenannte römische Kamille, *Anthemis nobilis* L. (Familie der *Compositae*), kommt wildwachsend in West- und Südeuropa, in Großbritannien, Frankreich, Spanien und Portugal vor und wird in Deutschland, England und Belgien kultiviert und zwar meist als gefüllte Form, bei der die Köpfchen aus lauter Zungenblüten bestehen. Die Vermehrung der Pflanzen geschieht gewöhnlich durch Zerteilen der Wurzeln, seltener durch Samen. Über Kulturversuche berichtet E. Senft[1]).

Das Römisch Kamillenöl wird in der Hauptsache in England, und zwar in Croydon, Mitcham, Carshalton, Sutton und Long Melford gewonnen. Die Ausbeute aus der ganzen Pflanze, die hier meist zur Destillation benutzt wird, beträgt 0,2 bis 0,35 %, Blütenköpfchen allein geben bis 1 %. Bei der Destillation von trocknen, gefüllten Blüten (*Anthemis nobilis, flore pleno* DC.), sogenannter Apothekerware, wurden in einem Fall von Schimmel & Co.[2]) sogar 1,75 % erhalten. Bei einem Versuch, der bezweckte, festzustellen, ob die gewöhnliche, ungefüllte Form mit Randblüten oder die Form ohne Randblüten (*Anthemis nobilis* var. *β-floscula* Pers.) reicher an Öl sei, erzielte dieselbe Firma[2]) aus ersterer 0,33 und aus letzterer 0,3 % Öl.

Eigenschaften. Frisch destilliertes römisches Kamillenöl hat eine hellblaue Farbe, die bei längerem Aufbewahren unter dem

[1]) Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich, 1914, Heft 3/4. Mitteilungen des Komitees zur staatlichen Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich Nr. 17, S. 23.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 41.

Einfluß von Luft und Licht allmählich in Grün bis Braungelb übergeht. Der Geruch des Öls ist stark und angenehm, der Geschmack brennend. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,918; α_D —2° 30′ bis +3°.

Die optische Drehung ist nur selten bestimmt worden, da wegen der dunkeln Farbe des Öls die gewöhnlichen Polarisationslampen nicht ausreichen. Zweckmäßig verwendet man in diesem Fall[1]) bei der Polarisation als Lichtquelle die von E. Beckmann[2]) konstruierte Natriumlampe, die mit Salzstaub gespeist wird, der durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erzeugt wird. $n_{D20°}$ 1,442 bis 1,457; S. Z. 1,5 bis 14; E. Z. 214 bis 317. Zur Lösung sind 6 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols erforderlich, wobei bisweilen Trübung auftritt, oder 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.; auch hierbei trübt sich die Lösung manchmal unter Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Römisch Kamillenöls ist ohne Zweifel die Angelicasäure, die im Jahre 1848 von C. Gerhardt[3]) darin entdeckt und dadurch zu einer für den Chemiker leicht zugänglichen Substanz geworden war. Die übrigen Angaben von Gerhardt über das Vorkommen von Angelicaaldehyd und einem bei 175° siedenden Terpen „Chamomillen" in dem Öl erwiesen sich später als falsch.

E. Demarçay[4]) stellte fest, daß die Angelicasäure nicht frei, sondern an Butyl- und Amylalkohol gebunden ist. Er glaubte ferner, als zweite Säure Baldriansäure gefunden zu haben, was durch die späteren Untersuchungen aber nicht bestätigt wurde.

Eingehender beschäftigten sich R. Fittig und H. Kopp[5]) sowie Fittig und J. Köbig[6]) mit der Zusammensetzung des Öls. Kopp verseifte es und bestimmte dann die daraus erhaltenen Säuren, während Köbig das unverseifte Öl in einzelne Fraktionen zerlegte und untersuchte. Durch diese Arbeiten, die sich gegenseitig ergänzen, wurden eine ganze Anzahl neuer Körper auf-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 41.

[2]) Berl. Berichte **45** (1912), 2523.

[3]) Compt. rend. **26** (1848), 225. — Ann. de Chim. et Phys. III. **24** (1848), 96. — Liebigs Annalen **67** (1848), 235. — Journ. f. prakt. Chem. **45** (1848), 321.

[4]) Compt. rend. **77** (1873), 360; **80** (1875), 1400.

[5]) Berl. Berichte **9** (1876), 1195; **10** (1877), 513.

[6]) Liebigs Annalen **195** (1879), 79, 81 u. 92.

gefunden. 1. ein Ester der Isobuttersäure (von dem vermutet wurde, daß es der Isobutylester sei, was sich aber nicht bestätigt hat) vom Sdp. 147 bis 148°. 2. Angelicasäurebutylester. 3. Angelicasäureisoamylester. 4. Ester der Tiglinsäure (erst durch Umlagerung während der Verarbeitung entstanden; s. u.). 5. Ester eines Hexylalkohols, der bei der Oxydation Capronsäure lieferte. 6. In den niedrigsten, von 150 bis 160° siedenden Anteilen der von den Alkoholen getrennten Säuren schied sich ein weißes, amorphes Pulver ab, das zwar nicht im reinen Zustand isoliert werden konnte, das aber, nach seinem ganzen Verhalten zu schließen, aus Methacrylsäure $CH_2:C\langle{}^{CH_3}_{COOH}$ bestand. Im ursprünglichen Öl ist demnach wahrscheinlich auch ein Ester dieser Säure enthalten. 7. Das Öl vom Sdp. 213,5 bis 214,5° bildete eine farblose, dicke Flüssigkeit von campherartigem Geruch, die bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt destillierbar war. Dieser Alkohol, der nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{16}O$ besitzt, erhielt den Namen Anthemol. Der Essigsäureester des Anthemols siedet von 234 bis 236°. Durch Verseifen wird der ursprüngliche Alkohol regeneriert. Chromsäure verbrennt das Anthemol vollständig, verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure und Terephthalsäure, daneben entsteht noch eine dritte, leichter lösliche Säure, vielleicht Terebinsäure.

Weitere Untersuchungen haben diese grundlegende Arbeit ergänzt und zum Teil berichtigt.

E. E. Blaise[1]) hat zeigen können, daß die von Fittig und Kopp beobachtete Tiglinsäure keinen ursprünglichen Bestandteil des Öls ausmacht, sondern erst durch die Behandlung mit Alkali oder durch die Einwirkung der Wärme aus der Angelicasäure gebildet wird. Nach den Angaben von Blaise ergab die Verseifung von 500 g Öl bei gewöhnlicher Temperatur 190 g Rohsäure; davon waren 90 g Angelicasäure und 25 g Isobuttersäure, während beträchtliche Mengen Polymethacrylsäure als farbloses Pulver beim Destillieren der Säuren als Rückstand verblieben. Die neutralen Produkte der Verseifung bildeten 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiver Hexylalkohol, 33 g Anthemol

[1]) Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 327.

und, entgegen den Beobachtungen von Köbig[1]), der glaubte, Isobutylalkohol als Bestandteil des Öls erkannt zu haben, 30 g normaler Butylalkohol. Er wurde charakterisiert durch den Siedepunkt und sein bei 55 bis 56° schmelzendes Phenylurethan.

P. van Romburgh[2]) hat nachgewiesen, daß die erwähnte Capronsäure identisch mit Methyläthylpropionsäure ist, und daß dem Hexylalkohol, der auch synthetisch dargestellt wurde, die Formel $\frac{C_2H_5}{CH_3}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ zukommt. Der Methyläthylpropylalkohol des Römisch Kamillenöls siedet bei 154°, hat das spez. Gewicht 0,829 und ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 8,2°$), während der synthetisch hergestellte Alkohol inaktiv ist. Die Menge des im Öl enthaltenen Hexylalkohols beträgt etwa 4 %.

In den höchst siedenden Anteilen ist ein blauer Bestandteil, das Coerulein oder Azulen (vgl. unter Kamillenöl, S. 666) enthalten.

Es verdient erwähnt zu werden, daß L. Naudin[3]) aus römischen Kamillenblüten durch Extraktion mit Petroläther ein bei 63 bis 64° schmelzendes Paraffin $C_{18}H_{38}$, „Anthemen", isoliert hat. Nach T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[4]) schmilzt der Körper bei 64° und hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{62}$. Da in den aus Blüten dargestellten Ölen, wie Rosenöl, Neroliöl, Kamillenöl, Arnicaöl und andern meistens Paraffine in größeren oder geringeren Mengen vorkommen, so wird, worauf auch das Verhalten des Öls gegen Alkohol hinweist (s. unter Eigenschaften), auch das Anthemen einen Bestandteil des Römisch Kamillenöls ausmachen und sich bei geeigneter Behandlung isolieren lassen.

891. Öl von Anthemis Cotula.

Durch Destillation der frischen Blüten von *Anthemis Cotula* L. und Ausäthern des Destillationswassers erhielt G. E. Hurd[5]) 0,013 % Öl. Die ganze, frische Pflanze gab auf diese Weise 0,01 % eines rötlichen, sauer reagierenden Öls von bitterem Geschmack

[1]) Liebigs Annalen **195** (1879), 79, 81 u. 92.

[2]) Recueil trav. chim. des P.-B. **5** (1886), 219 u. **6** (1887), 150; Berl. Berichte **20** (1887), 375 u. 468. Referate.

[3]) Bull. Soc. chim. II. **41** (1884), 483; Jahresber. d. Chem. **1884**, 526.

[4]) *Ibidem* IV. 7 (1910), 940.

[5]) Americ. Journ. Pharm. **57** (1885), 376.

und dem spez. Gewicht 0,858 bei 26°. Beim Abkühlen schied sich eine kristallinische Säure ab, die nach ihrer Reinigung bei 58° schmolz. Dieselbe Säure wurde beim Verseifen des Öls erhalten. Das verseifte Öl siedete von 185 bis 290° und hinterließ einen Rückstand von 20 %.

892. Schafgarbenöl.

Die frischen Blüten der gemeinen Schafgarbe, *Achillea Millefolium* L., geben bei der Destillation 0,07 bis 0,25 % ätherisches Öl; bei trocknen Blüten wird in der Regel, obwohl das Kraut etwa 50 % Wasser verliert, keine höhere Ausbeute erzielt als bei frischen[1]). In einem Falle sind bei trocknen Blüten 0,485 %[2]) erhalten worden. Das Öl hat eine tief dunkelblaue Farbe und einen kräftigen, aromatischen, campherartigen Geruch. Das spez. Gewicht der in Deutschland destillierten Öle liegt zwischen 0,900 und 0,925 bei 15°. A. Sievers[1]) beobachtete an eigenen, in Nordamerika gewonnenen Destillaten 0,8687 bis 0,8935, A. B. Aubert[3]) hingegen für $d_{22°}$ 0,9217. Die optische Drehung ist einmal[2]) in einer Lösung in absolutem Alkohol (1 : 200) im 50 mm-Rohr beobachtet und dabei —1,65° festgestellt worden. S. Z. 1 bis 12; E. Z. 19 bis 27; V. Z. bei amerikanischen Ölen[1]) 29,3 und 37,3; E. Z. nach Actlg. 66 bis 79; löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen unter Paraffinabscheidung.

Von den Bestandteilen des Öls, das zuerst von L. F. Bley[4]) dargestellt wurde, ist von Schimmel & Co.[5]) Cineol nachgewiesen. Der saure Bestandteil der Ester ist z. T. Essigsäure[1]). Das hochsiedende, blaue Öl des Schafgarbenöls dürfte mit dem sogenannten Azulen oder Coerulein des Kamillenöls identisch sein.

Aus den Wurzeln der Schafgarbe erhielt Bley[6]) 0,032 % eines fast farblosen Öls von unangenehmem Geschmack und eigentümlichem, schwach baldrianähnlichem Geruch. Im Destillations-

[1]) A. Sievers, Pharm. Review **25** (1907), 215.
[2]) H. Haensel, Pharm. Ztg. **47** (1902), 74.
[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **24** (1902), 778; Chem. Zentralbl. **1902**, II. 798.
[4]) Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **16** II. (1828), 96.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 55.
[6]) Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **16** I. (1828), 247.

wasser war Essigsäure enthalten. Die Wurzel enthält Spuren von flüchtigen Schwefelverbindungen.

893. Ivaöl.

Herkunft. Das zur Fabrikation des bekannten Ivalikörs benutzte Ivakraut[1]) von *Achillea moschata* L., das in den höchsten Alpen wächst, verdankt seinen angenehmen Geruch einem ätherischen Öl, von dem bei der Destillation des trocknen, blühenden Krautes 0,3 bis 0,6 %[2]) erhalten werden.

Eigenschaften. Das seltener gelbe oder grüne, meist grünblaue bis dunkelblaue Öl hat einen kräftigen, aromatischen, etwas narkotischen, an Valeraldehyd, Cineol und Thujon erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,928 bis 0,959; α_D —12° 30′ bis —14° 47′ (2 Bestimmungen); $n_{D20°}$ 1,47607 (1 Bestimmung); S. Z. 5 bis 21; E. Z. 18 bis 44; E. Z. nach Actlg. 91,5 bis 115,4 (2 Bestimmungen); löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., gewöhnlich unter Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Von Bestandteilen sind nachgewiesen worden Cineol (Jodolreaktion)[3]), ein Aldehyd (Valeraldehyd?)[4]), l-Campher (Semicarbazon, Smp. 237,5°)[4]) und Palmitinsäure[5]). Wie aus der Acetylierung hervorgeht, sind auch Alkohole zugegen.

Das durch A. von Planta-Reichenau[6]) herausfraktionierte, von 170 bis 210° siedende sogenannte „Ivaol" von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$ kann, wie aus dem Siedeverhalten hervorgeht, kein einheitlicher Körper gewesen sein.

894. Edelschafgarbenöl.

Die Öle aus Blüten, Kraut und Samen von *Achillea nobilis* L. sind von L. F. Bley[7]) hergestellt worden. Trockne Blüten gaben

[1]) Früher war in der französischen Pharmakopöe das Kraut von *Ajuga moschata* Schreb. als *Herba Ivae moschatae* offizinell. V. F. Kosteletzky, Allgem. med.-pharm. Flora, Prag 1833, S. 777.

[2]) Vgl. H. Haensel, Apotheker Ztg. **15** (1900), 271.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 27.

[4]) *Ibidem* April **1912**, 74.

[5]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1620.

[6]) Liebigs Annalen **155** (1870), 148.

[7]) Arch. der Pharm. **52** (1835), 124.

0,24, trocknes Kraut 0,26 und die Samen 0,19 % ätherisches Öl. Das aus Kraut gewonnene Öl hatte das spez. Gewicht 0,970. Es roch kräftig, campherartig, ähnlich wie Schafgarbenöl, aber feiner und schmeckte gewürzhaft bitterlich.

Ein von P. Echtermeyer[1]) untersuchtes Öl war aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{15°}$ 0,9363; α_D — 10,41°; Estergehalt, berechnet auf $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3CO$ 18,2 %; Estergehalt des acetylierten Öls 34,3 %. Nachgewiesen wurden Borneol (Smp. 203°; Urethan, Smp. 139°; Bromadditionsprodukt, Smp. 104 bis 105°), Camphen (Überführung in Isoborneol) und ein von 240 bis 245° siedender Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$.

Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Säurezusatz eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Phenols von an Thymian erinnerndem Geruch ab, das bei — 15° nicht fest wurde und mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung gab. An Säuren waren Ameisensäure, Essigsäure und Caprinsäure (?) nachweisbar.

895. Öl von Achillea coronopifolia.

Aus Spanien erhielten Schimmel & Co.[2]) ein tiefblaues, dünnflüssiges Öl von *Achillea coronopifolia* Willd.; es war von angenehmem, kräftigem, an Rainfarn erinnerndem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15°.

896. Öl von Achillea Ageratum.

Das Öl von *Achillea Ageratum* L. wurde von S. de Luca[3]) aus der blühenden Pflanze hergestellt. $d_{24°}$ 0,849.

Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten. Die erste siedete von 165 bis 170°; die zweite ging von 180 bis 182° über und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{26}H_{44}O_3$ stimmende Zahlen.

897. Öl von Tagetes patula.

Die Blüten von *Tagetes patula* L. (Familie der *Compositae*), einer bei uns in Gärten vielfach gezogenen, in Mexico ein-

[1]) Arch. der Pharm. 243 (1905), 238.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 64.

[3]) Annal. de Chim. et Phys. V. 4 (1875), 132; Jahresber. d. Chem. 1875, 849.

heimischen Pflanze, waren früher in Europa unter dem unrichtigen Namen „*Flores africani*“ offizinell. Bei der Destillation der frischen Blütenköpfe mit dem Hüllkelch erhielten Schimmel & Co.[1]) eine Ausbeute von 0,1 %. Das Öl besitzt eine goldgelbe Farbe und einen aromatischen, kräftigen Geruch, der etwas an Fruchtäther und olefinische Terpene erinnert. $d_{15°}$ 0,8856; α_D —5° 35′; $n_{D20°}$ 1,49714; S. Z. 2,0; E. Z. 18,7; E. Z. nach Actlg. 74,3; löslich in etwa 6 Vol. 90 %igen Alkohols u. m. mit Opalescenz.

Blütenköpfchen der gleichen Ernte wurden lufttrocken der Dampfdestillation[2]) unterworfen. Das hierbei gewonnene Öl betrug 0,08 % der frischen, und 0,57 % der getrockneten Blütenköpfchen und war bräunlichgelb; es unterschied sich kaum von dem der frischen Blüten. $d_{15°}$ 0,8925; α_D —9°; $n_{D20°}$ 1,49938; S. Z. 6,4; E. Z. 10,6; löslich in 9 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols mit Trübung, mischbar mit 95 %igem Alkohol.

Ähnliche Eigenschaften zeigte auch das aus den lufttrocknen Stengeln und Blättern durch Wasser- und Dampfdestillation gewonnene Öl, das in einer Ausbeute von 0,07 % (auf frisches Kraut berechnet), bezw. 0,218 % (auf getrocknetes Kraut berechnet) erhalten worden war. $d_{15°}$ 0,9034; α_D + 1° 15′; $n_{D20°}$ 1,49938; S. Z. 14; E. Z. 12,4 (nach nochmaligem Erhitzen E. Z. 10,6); nicht klar löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols, mischbar mit 95 %igem Alkohol. Aus den Verseifungslaugen ließ sich eine nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62° schmelzende Fettsäure (Palmitinsäure) abscheiden.

Nach der physiologischen Untersuchung, die J. Pohl in Prag ausführte, kommt dem Öl irgendeine spezifische Wirkung nicht zu[3]).

898. Kamillenöl.

Oleum Chamomillae. — Essence de Camomille. — Oil of German Chamomile[4]).

Herkunft. Die gemeine Kamille, *Matricaria Chamomilla* L. (*Chrysanthemum Chamomilla* Bernh.), wächst durch ganz Europa,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 147.

[2]) *Ibidem* April **1909**, 85.

[3]) *Ibidem* April **1910**, 102.

[4]) Mit Oil of Chamomile bezeichnet man in England und Nordamerika auch das römische Kamillenöl von *Anthemis nobilis*.

mit Ausnahme des äußersten Nordens, und hat sich durch Auswanderung auch in Nordamerika und in Australien eingebürgert.

Gewinnung. Zur Destillation des Kamillenöls, das zum Unterschied vom Römisch Kamillenöl auch wohl deutsches Kamillenöl genannt wird, werden zum pharmazeutischen Gebrauch weniger geeignete, beim Trocknen unansehnlich gewordene Kamillen, oder der meist aus den einzelnen Scheibenblüten bestehende Kamillengrus verwendet. Die zur Öldarstellung am besten geeigneten Kamillen kommen aus Ungarn. Die Ausbeute beträgt 0,2 bis 0,38 %. Wegen ihres geringen Ölgehalts destillierte man früher die Kamillen mit Citronenöl und erhielt so das *Oleum Chamomillae citratum* der Apotheken.

A. Jama[1]) hat festgestellt, daß sich bei der Kamille das ätherische Öl an zwei verschiedenen Stellen befindet, und zwar enthält der hohle Blütenboden einen Kranz kollateraler Gefäßbündel, deren Phloemteilen schizogene Sekretbehälter vorgelagert sind. Am Fruchtknoten und an der Röhre der Blüten befinden sich ölsezernierende Haare, die, aus zwei Reihen Zellen gebildet, den charakteristischen Typus der Compositendrüsen zeigen.

Jama hat beide Öle getrennt destilliert. Er erhielt aus 4 kg reiner Blüten 14 g Öl = 0,35 %, aus 1 kg reiner Blütenböden 5,1 g Öl = 0,51 %. Das Öl aus den Blüten zeigte die bekannte tiefblaue Farbe, das aus den Blütenböden gewonnene Öl war schwach grünlich und wurde nach einigen Tagen gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur waren beide Öle dickflüssig.

Eigenschaften. Kamillenöl ist eine bei mittlerer Temperatur ziemlich dicke Flüssigkeit von tief dunkelblauer Farbe, die bei sorgloser Aufbewahrung unter dem Einfluß von Licht und Luft in Grün und schließlich in Braun übergeht. Der Geruch des Öls ist kräftig und charakteristisch, der Geschmack bitter und aromatisch. d_{15° 0,922 bis 0,956; da einzelne Öle bereits bei $+15^\circ$ ziemlich dick sind und Kristalle abzuscheiden beginnen, so muß die Bestimmung der Dichte manchmal im überschmolzenen Zustand erfolgen. Kühlt man stärker ab, so wird das Öl butterartig und bei 0° ist es zu einer ziemlich festen Masse erstarrt. S. Z. 9 bis 50; E. Z. 3 bis 33; E. Z. nach Actlg. 117[2]) und 155

[1]) Apotheker Ztg. **24** (1909), 585.

[2]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

(2 Bestimmungen); auch in 95 %igem Alkohol meist nur unter mehr oder weniger starker Paraffinabscheidung löslich.

Jama hat die Konstanten der aus den Blütenteilen getrennt erhaltenen Öle bestimmt. Er fand für das Öl der Blüten: d_{15° 0,954, $\alpha_D \pm 0$, n_{D21° 1,363734, V. Z. 74,4; für das Öl der Blütenböden: d_{15° 0,949, $\alpha_D \pm 0$, n_{D21° 1,363716, V. Z. 33,7.

Zusammensetzung. Über die Zusammensetzung des Kamillenöls ist, abgesehen von einigen Nebenbestandteilen, noch recht wenig bekannt. Die älteren Arbeiten von Bornträger[1]) und G. Bizio[2]) enthalten kaum etwas Erwähnenswertes.

Die Untersuchung von J. H. Gladstone[3]) beschränkt sich hauptsächlich auf den „Coerulein" genannten, blauen Bestandteil. Die Angaben über die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung dieses Körpers weichen sowohl von den von S. Piesse[4]) wie von J. Kachler[5]) gemachten Beobachtungen stark ab.

Ein von Kachler selbst destilliertes Öl begann bei 105° zu sieden; bis 180° gingen bei der fraktionierten Destillation 4,5 % des Öls als schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit von starkem Kamillengeruch über; 8,3 % siedeten von 180 bis 250°. Von 255 bis 295° destillierten 42 % über, wobei sich ein prächtig blauer Dampf entwickelte. Das oberhalb 295° aufgefangene Destillat (25 %) war sehr dickflüssig, zuletzt wurde der Dampf violett, und im Rückstand blieben etwa 20 % einer pechartigen, braunen Masse zurück. Die Destillation war von einer Zersetzung begleitet, denn sämtliche Destillate reagierten sauer. Durch Schütteln mit wäßrigem Kali wurde ihnen eine Säure entzogen, deren Silbersalz bei der Analyse auf Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, stimmende Zahlen gab. (Nach H. Haensel[6]) enthält das Öl Nonylsäure.) Nochmaliges Fraktionieren der beiden ersten, von der Säure befreiten Fraktionen ergab ein von 150 bis 165°

[1]) Liebigs Annalen **49** (1844), 243.

[2]) Wiener akadem. Berichte **43** (1861), 2. Abtlg., 292; Jahresber. d. Chem. **1861**, 681.

[3]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 550.

[4]) Compt. rend. **57** (1863), 1016; Chem. News **8** (1863), 245, 273; Chem. Zentralbl. **1864**, 320.

[5]) Berl. Berichte **4** (1871), 36.

[6]) Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

siedendes Öl, dessen Zusammensetzung zufällig der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprach. Daß eine innerhalb 15 Grade siedende Fraktion aber keinen einheitlichen Körper darstellt, liegt auf der Hand. Die Analysen der nun folgenden Fraktionen sind, da sie sich ebenfalls auf Gemische beziehen, ohne Interesse.

Das blaue, von Piesse Azulen genannte Öl siedete von 281 bis 289° und wurde von Kachler für ein Polymeres des Camphers von der Formel $(C_{10}H_{16}O)_3$ gehalten. Durch Behandeln mit Kalium entstand daraus ein bei 250 bis 255° siedender Kohlenwasserstoff, dem die, in Anbetracht des niedrigen Siedepunktes sehr unwahrscheinliche Formel $C_{30}H_{48}$ zugeschrieben wurde. Phosphorpentoxyd entzieht dem blauen Öl Wasser unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $(C_{10}H_{14})_n$. Das ganze Verhalten des blauen Anteils des Kamillenöls stimmte vollständig mit dem des von P. Mössmer[1]) durch trockne Destillation von Galbanumharz erhaltenen, ebenfalls tiefblau gefärbten Öls überein. Wahrscheinlich sind die in vielen andern ätherischen Ölen, wie Schafgarbenöl, Kessoöl, Baldrianöl, Römisch Kamillenöl, Wermutöl usw. enthaltenen hochsiedenden, blauen Fraktionen mit der des Kamillenöls identisch. Kein andres Öl ist aber so intensiv gefärbt wie letzteres, weshalb dieser Körper wohl am reinsten im Kamillenöl vorhanden ist.

A. Tschirch[2]) ist auf Grund von Spektraluntersuchungen zu der Überzeugung gelangt, daß die in ätherischen Ölen vorkommenden Blauöle mindestens in nahen Beziehungen zueinander stehen.

A. E. Sherndal[3]), der das Azulen neuerdings eingehend untersucht hat, nimmt ohne weiteres die Identität dieser blauen Substanzen an. Das Azulen löst sich in starken Mineralsäuren und scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Er schüttelte 50 g einer intensiv blauen Fraktion eines nicht genannten Öls mit 10 g 63 %iger Schwefelsäure und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Sodann wurde die saure Schicht abgetrennt, mit Wasser verdünnt und so lange mit Benzin behandelt, bis sich letzteres nicht mehr blau färbte. Die Benzinlösung wurde so lange mit 85 %iger Phosphorsäure

---

[1]) Liebigs Annalen **119** (1861), 262.

[2]) Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl. Bd. I, S. 378; A. Tschirch und M. Hohenadel, Arch. der Pharm. **233** (1895), 278.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 167.

geschüttelt, bis die blaue Farbe verschwunden war, die dunkelrot gefärbte Säure wurde abgehoben, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, wobei er 0,141 g (0,28 %) blaues Öl erhielt. Auf dieselbe Weise gewann Sherndal größere Mengen Azulen, das er schließlich durch Destillation im Vakuum reinigte. Reines Azulen zeigt in dünner Schicht eine dunkelblaue Farbe, in dickeren Schichten erscheint es schwarz. Es besitzt einen schwach phenolartigen, etwas an Thymol erinnernden Geruch. Sowohl durch die Verbrennung, als auch durch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wurde die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$ ermittelt. An der Luft verharzt es schnell. Sdp. 295 bis 300° (gew. Druck) unter teilweiser Zersetzung, 185 bis 195° (25 mm); $d_{25°}$ 0,9738. Es löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in 60 bis 65 %iger Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert stark, die in Phosphorsäure fluoresciert mit rotgelber und apfelgrüner Farbe. Aus den sauren Lösungen nimmt Benzin kein Azulen mehr auf, sodaß Sesquiterpenkörper leicht entfernt werden können. Beim Erhitzen mit 94 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad bleibt das Azulen unverändert. Die Einwirkung von Salpetersäure in essigsaurer Lösung führte zu einer gelben, amorphen Masse. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte keine charakteristischen Abbauprodukte. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure wurde eine wasserlösliche Substanz erhalten, wahrscheinlich eine Sulfonsäure.

Azulen bildet nach späteren Versuchen desselben Autors[1]) leicht ein Pikrat, das zu seiner Identifizierung und Reinigung sehr geeignet ist. Sherndal versetzte eine Lösung von 1 g Pikrinsäure in 20 ccm 95 %igem Alkohol mit einer Mischung von 1 g Azulen und 5 ccm Alkohol. Innerhalb weniger Minuten erstarrte die Lösung zu einer Kristallmasse, die sich beim Erwärmen wieder löste, und aus der sich beim Abkühlen das Pikrat in Form von kurzen, schwarzen Kristallnädelchen absetzte. Es schmilzt bei 118°. Um die Zusammensetzung des Pikrats kennen zu lernen, wurde es mit einer bestimmten Menge Bariumhydroxyd und Wasser erwärmt. Durch Zurücktitrieren des überschüssigen Bariumhydroxyds wurde erkannt, daß das Pikrat auf 1 Molekül Azulen 1 Molekül Pikrinsäure enthält.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 1537.

Bei der Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff nimmt das Azulen 8 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung eines farblosen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{26}$, der die Eigenschaften eines tricyclischen Dihydrosesquiterpens zeigt und wahrscheinlich mit Dihydro-α-gurjunen identisch ist. Die Dichte betrug 0,8935 bei 20°; $n_{D20°}$ 1,490; $\alpha_D \pm 0$. Das hydrierte Azulen gibt eine intensive Farbreaktion mit Acetanhydrid + Schwefelsäure und mit Brom in Essigsäure.

Aus dem Resultat des Reduktionsversuchs geht hervor, daß das Azulen nahe verwandt mit den Sesquiterpenen ist. Es enthält vier Doppelbindungen und ist tricyclisch. Ferner deutet die leichte Bildung des Pikrats darauf hin, daß es einen aromatischen Kern enthält. Konjugierte hydroaromatische Doppelbindungen fehlen, denn es läßt sich nicht mit Natrium und Alkohol reduzieren. Die blaue Farbe ist durch eine eigentümliche Anordnung der Doppelbindungen im Azulenmolekül zu erklären.

Das Erstarren des Kamillenöls bei niederer Temperatur wird durch einen Gehalt an Paraffin verursacht. Das Paraffin, das bei der Destillation als dunkel gefärbte Masse zurückbleibt, ist leicht in Äther, schwer in Alkohol löslich und hält den blauen Farbstoff hartnäckig zurück. Im reinen Zustand ist es schneeweiß, schmilzt bei 53 bis 54° und zeigt alle Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe[1]). T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[2]) haben aus trocknen Blüten durch Extraktion mit Petroläther ein von 52 bis 54° schmelzendes Paraffin isoliert, dem sie die Formel $C_{29}H_{60}$ zuschreiben. F. B. Power und H. Browning jun.[3]) wiesen in den Kamillenblüten ein Paraffin, Triacontan, $C_{30}H_{62}$, vom Smp. 63 bis 65° nach.

Dieselben Autoren haben in einem Kamillenöl, das als Nebenprodukt aus dem alkoholischen Auszug von Kamillenblüten durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen war, noch einige andre Körper aufgefunden. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob diese auch in dem normalen, durch direkte Destillation erhaltenen Kamillenöl vorkommen; trotzdem mögen sie hier erwähnt werden.

Furfurol wurde durch die übliche Farbreaktion nachgewiesen. Aus dem Öl setzte sich nach einiger Zeit eine geringe Menge

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 13.
[2]) Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 940.
[3]) Journ. chem. Soc. **105** (1914), 2280.

eines bei 110° schmelzenden Körpers ab, der beim Erhitzen Cumaringeruch entwickelte und dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau fluorescierte. Dieser Körper ist offenbar identisch mit Umbelliferonmethyläther (Herniarin), der im reinen Zustand bei 117 bis 118° schmilzt und bisher nur im Bruchkraut *(Herniaria hirsuta* L., *Caryophyllaceae)*, noch nicht aber in ätherischen Ölen aufgefunden worden war. Das Umbelliferon ist das Lacton der Umbellsäure, 2,4-Dioxyzimtsäure; es ist also 4-Oxycumarin. In dem Öl war ferner noch eine Fettsäure vom Smp. 61° vorhanden.

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown O\cdot CO \end{matrix}$$

Umbelliferonmethyläther.

Prüfung. Zur Verfälschung des Kamillenöls soll Schafgarbenöl[1]) dienen, das sich wegen seiner blauen Farbe gut dazu eignet. Größere Mengen sind aber wegen des ganz verschiedenen Geruchs ausgeschlossen, auch ist das Schafgarbenöl schon an und für sich ziemlich teuer. Häufiger scheint Cedernholzöl[2]) verwendet zu werden, das man durch Geruchsvergleichung eines verdächtigen Öls mit einem echten deutlich erkennen kann. Der Zusatz von Cedernöl oder andern Ölen hat eine Herabminderung der Erstarrungsfähigkeit zur Folge. Echtes Öl fängt schon bei +15° an dickflüssig zu werden und wird bei 0° butterartig fest. Verfälschte Öle bleiben bei dieser Temperatur noch dünnflüssig.

899. Öl von Matricaria discoidea.

Matricaria discoidea DC., eine bei uns von Nordamerika eingewanderte Composite, ist eine unsrer Kamille ähnliche, aber kleinere Pflanze, die besonders noch dadurch unterschieden ist, daß die Randblüten stark reduziert sind.

Schimmel & Co.[3]) erhielten bei der Destillation der ganzen Pflanze, die in allen Teilen ätherisches Öl zu enthalten scheint, 0,15 % eines dunkelbraunen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Paraffinkristallen durchsetzten Öls, das im Geruch etwa in der

[1]) Chem. Ztg. 8 (1884), 268 und 19 (1895), 358.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 19.
[3]) *Ibidem* Oktober 1911, 106.

Mitte zwischen dem gewöhnlichen und dem Römisch Kamillenöl steht. Das spezifische Gewicht betrug bei 30° 0,9175, die Säurezahl war 18,7, die Esterzahl 77,5. Wegen seines ziemlich starken Paraffingehaltes gab das Öl selbst mit 90 %igem Alkohol keine klare Lösung. Das daraus abgeschiedene Paraffin schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 58 bis 61°.

900. Mutterkrautöl.

Herkunft und Eigenschaften. Das Mutterkraut, *Matricaria Parthenium* L. (*Pyrethrum Parthenium* Sm., *Chrysanthemum Parthenium* Pers.), wird in Deutschland häufig kultiviert, kommt aber auch verwildert vor und lieferte die früher offizinelle *Herba Matricariae.* Bei der Destillation gibt die frische, blühende Pflanze 0,02 bis 0,07 % eines gelben bis dunkelgrün gefärbten ätherischen Öls vom spez. Gewicht 0,908 bis 0,960, das manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle abscheidet. Nach Chautard soll das Kraut, das eben Knospen zu tragen beginnt, mehr, aber stearoptenärmeres Öl geben als das blühende.

Zusammensetzung. Das Mutterkrautöl ist deshalb interessant, weil darin zuerst von V. Dessaignes und J. Chautard[1]) der seltene l-Campher aufgefunden wurde. Zur Gewinnung dieses Körpers fraktioniert man das Öl, stellt die um 200° siedenden Fraktionen in ein Kältegemisch und saugt den ausgeschiedenen Campher mit der Luftpumpe ab.

In der Nähe von Leipzig gebautes Mutterkraut gab 0,068 % Öl vom spez. Gewicht 0,960 bei 15°. Bei mittlerer Temperatur zeigten sich in dem Öl hexagonale Kristalle in reichlicher Menge, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 203 bis 204° schmolzen und aus l-Borneol ($[\alpha]_D$ — 36°) bestanden. Campher war in diesem Öl nicht aufzufinden[2]).

Wahrscheinlich enthielt auch das von Dessaignes und Chautard beschriebene Öl neben dem Campher noch Borneol, da durch Behandeln des flüssig gebliebenen, vom Campher durch Ausfrieren befreiten Öls mit Salpetersäure weitere Mengen Campher erhalten wurden. Man kann wohl als ziemlich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 45 (1848), 45.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 71.

sicher annehmen, daß der nach der Salpetersäurebehandlung erhaltene Campher seine Entstehung ursprünglich anwesendem Borneol verdankt.

Von weiteren Bestandteilen enthält das Öl nach Chautard[1]) ein unter 200° siedendes Terpen, das mit Salzsäure keine feste Verbindung liefert, und einen flüssigen, über 200° siedenden, rechtsdrehenden Körper von höherem Sauerstoffgehalt als der Campher. Schimmel & Co. ermittelten in dem oben erwähnten Öl die Verseifungszahl 131, woraus hervorgeht, daß das Öl ziemlich viel Ester enthält.

901. Rainfarnöl.

Oleum Tanaceti. — Essence de Tanaisie. — Oil of Tansy.

Herkunft. Der über die meisten Länder Europas verbreitete und in den atlantischen Staaten Nordamerikas verwilderte, auch in Gärten angepflanzte Rainfarn, *Tanacetum vulgare* L. (*Chrysanthemum Tanacetum* Karsch), gehört zu den stark aromatischen Compositen, deren besonders in den Blüten enthaltenes ätherisches Öl schon seit dem Mittelalter als Anthelminticum gebraucht worden ist.

In Nordamerika wird das Kraut in den Staaten Michigan (St. Joseph County) und Indiana angebaut. Im Jahre 1910 waren dort 182 Acker (acres), 1911 145 Acker, 1912 131 Acker unter Kultur. 1910 wurden dort etwa 1600 lbs. Öl gewonnen[2]).

Gewinnung. Frisches, blühendes Rainfarnkraut gibt bei der Destillation 0,1 bis 0,2, trockenes 0,2 bis 0,3 % Ausbeute[3]). Das Öl des Handels kommt größtenteils aus Nordamerika. Zu bemerken ist, daß die Öle verschiedener Herkunft sich etwas abweichend verhalten.

Eigenschaften. Rainfarnöl ist eine gelbliche Flüssigkeit, die sich unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt.

[1]) Journ. de Pharm. III. 44 (1843), 13; Jahresber. d. Chem. 1863, 555.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 88; Oktober 1911, 73; Oktober 1912, 95.

[3]) Die von O. Leppig (Berl. Berichte 15 [1882], 1088, Referate) angegebene Ölausbeute von 1,49 aus Blumen und 0,66 % aus Kraut kann sich nicht auf das durch Destillation gewonnene Öl beziehen.

An amerikanischen Handelsölen wurden folgende Konstanten festgestellt: $d_{15°}$ 0,925 bis 0,935, α_D + 24 bis + 34°, $n_{D20°}$ 1,457 bis 1,459, S. Z. bis 1, E. Z. bis 16, E. Z. nach Actlg. 28 (1 Bestimmung), löslich in 2 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen schwache Opalescenz bis Trübung. Aus frischem deutschem Kraut destilliertes Öl hat das spez. Gewicht 0,925 bis 0,940, das aus trocknem bis 0,955; mit 70 %igem Alkohol wurde keine klare Lösung erhalten.

Ein in Bodenbach (Böhmen) aus getrocknetem Kraut destilliertes Öl (Ausbeute 0,3 %) zeigte: $d_{15°}$ 0,9398, α_D + 9° 35′, $n_{D20°}$ 1,47431, löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Bei einem zweiten Öl desselben Ursprungs wurde festgestellt: $d_{15°}$ 0,9344, α_D — 3° 2′, S. Z. 1,9, E. Z. 33,6, E. Z. nach Actlg. 80,8, löslich in 11 Vol. 70 %igen Alkohols mit Trübung, die bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels verschwand.

Ein in England aus kultiviertem Rainfarn dargestelltes Öl[1]) hatte im Geruch nur geringe Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen und roch ausgesprochen campherartig, ähnlich wie Rosmarinöl; beim Verdunsten des Öls kam zuletzt ein feiner, ambraartiger Duft zum Vorschein. Der Gehalt an Campher war so groß, daß bei 0° ein Teil davon auskristallisierte. Am auffallendsten unterschied sich dieses Öl durch sein optisches Verhalten, denn es drehte den polarisierten Lichtstrahl stark nach links, α_D — 27°.

Zusammensetzung. Der größte Teil des Rainfarnöls besteht aus β-Thujon oder Tanaceton, einem Körper, dem das Öl seinen charakteristischen Geruch verdankt. Er wurde im reinen Zustand zuerst von G. Bruylants[2]) isoliert, der den Körper für einen Aldehyd ansah und Tanacetylhydrür nannte. Daß er ein Keton und mit dem von O. Wallach im Thujaöl aufgefundenen Thujon identisch ist, wurde durch die Untersuchung F. W. Semmlers[3]) dargetan. Wie Wallach[4]) durch Darstellung des Semicarbazons festgestellt hat, besteht das Thujon des Rainfarnöls aus der

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 35.
[2]) Berl. Berichte **11** (1878), 449.
[3]) *Ibidem* **25** (1892), 3343.
[4]) Liebigs Annalen **336** (1904), 267.

rechtsdrehenden β-Verbindung. Eigenschaften und Verbindungen des Thujons sind im I. Bd. auf S. 479 beschrieben.

Die von 203 bis 205° siedende Fraktion hatte bei der Oxydation mit Chromsäure eine geringe Menge Campher geliefert. Bruylants glaubte in diesem Teil des Öls den zum Thujon zugehörigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vor sich zu haben und sah den Campher als dessen Oxydationsprodukt an. Da aber Campher aus Thujylalkohol nicht entstehen kann, so muß er entweder aus einem andern Bestandteil entstanden oder direkt im Öl enthalten sein. Schon J. Persoz[1]) sowie H. Vohl[2]) hatten nach der Oxydation des Öls mit Chromsäure Campher gefunden. Persoz ließ die Frage offen, ob der Campher als solcher schon in dem Öle vorhanden war, oder ob er sich erst durch Oxydation gebildet hatte.

Um dies zu entscheiden, wurde von Schimmel & Co[3]) ein Öl, dem das Thujon durch die Bisulfitbehandlung möglichst entzogen war, fraktioniert. Als das Thermometer auf 205° gestiegen war, schied sich in der Vorlage eine feste, kristallinische Masse ab, die abgesaugt und aus 80%igem Alkohol umkristallisiert wurde. Der Geruch und die sonstigen Eigenschaften deuteten auf ein Gemisch von Campher mit Borneol hin. Zur Trennung der beiden Körper wurde das Hallersche Verfahren[4]) benutzt und eine relativ große Menge Campher neben wenig Borneol erhalten. Die Identität des Camphers wurde durch die Darstellung des bei 116° schmelzenden Campheroxims bewiesen. Bei Bestimmung des Drehungsvermögens wurde festgestellt, daß hier nicht der gewöhnliche rechtsdrehende Campher, sondern der viel seltenere Links-Campher vorlag. Die Drehung des Borneols konnte wegen der zu geringen Menge nicht bestimmt werden.

Festzustellen wäre noch, ob Thujylalkohol im Rainfarnöl enthalten ist, was nach den Angaben Bruylants nicht unwahrscheinlich ist; außerdem bliebe noch zu ermitteln, ob das ebenfalls von Bruylants aus dem Öl isolierte, bei 160° siedende Terpen Pinen oder Camphen ist.

---

[1]) Compt. rend. **13** (1841), 436. — Liebigs Annalen **44** (1842), 313. — Journ. f. prakt. Chem. **25** (1842), 55.

[2]) Arch. der Pharm. **124** (1853), 16; Pharm. Zentralbl. **1853**, 318.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 35.

[4]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

Rainfarnöl ist nach Peyraud[1]) außerordentlich giftig und bewirkt bei Tieren einen der Hundswut ähnlichen Zustand, „La rage tanacétique", auch „Simili-rage" genannt. Die Ursache hierfür dürfte in der Giftigkeit des Thujons[2]) zu suchen sein.

902. Öl von Tanacetum boreale.

Halbtrocknes Kraut des in Sibirien einheimischen *Tanacetum boreale* Fisch. lieferte bei der Destillation[3]) 0,12 % Öl von gelblicher Farbe und kräftigem Thujongeruch. $d_{15°}$ 0,9218; α_D +48° 25′; trübe löslich in etwa 8 Vol. 70 %igen Alkohols unter reichlicher Paraffinabscheidung.

Das aus frischem Kraut erhaltene Destillat (Ausbeute 0,117 %)[4]) verhielt sich etwas anders. Es war etwas dickflüssiger und von grünbrauner Farbe; $d_{15°}$ 0,9603; Drehungsvermögen der dunklen Farbe wegen nicht bestimmbar; $n_{D20°}$ 1,49167; S. Z. 30,47; E. Z. 40,55; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Trübung unter Paraffinabscheidung; mit 90 %igem Alkohol mischbar, bis bei Zusatz von 0,8 Vol. u. m. Trübung durch Paraffinabscheidung eintrat.

903. Balsamkrautöl.

Aus kultiviertem, frischem, blühendem Kraut von *Tanacetum Balsamita* L. wurde von Schimmel & Co.[5]) bei einer Destillation 0,064 % Öl erhalten. Der Geruch war angenehm balsamisch, aber wenig charakteristisch, stark an Rainfarn erinnernd. $d_{15°}$ 0,943; α_D —43° 40′ bis —53° 48′; V. Z. 21. In der Kälte schieden sich an der Oberfläche Kriställchen von paraffinähnlichem Aussehen ab. In 80 %igem Alkohol war das Öl nicht löslich; es gab jedoch mit 1 bis 2 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte und weiße Flocken (Paraffin?) abschied. Bei der Destillation ging das Öl von 207 bis 283° über.

[1]) Compt. rend. **105** (1887), 525.

[2]) Vgl. F. Jürss, Beiträge zur Wirkung des Thujons. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 139.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 101.

[4]) *Ibidem* Oktober **1905**, 66.

[5]) *Ibidem* Oktober **1897**, 66.

904. Kikuöl.

Das Kikuöl wird in den westlichen Teilen von Japan aus den Blättern und Blüten von *Chrysanthemum japonicum* Thbg. (*Ch. indicum* L.; *Pyrethrum indicum* Cass.; japanisch *Kiku*) in ziemlich großen Mengen — die Produktion betrug 1887 etwa 1400 kg — bereitet und dient als Volksheilmittel[1]).

Kikublätteröl ist farblos und hat einen campherartigen, etwas an Eucalyptus erinnernden Geruch. d 0,885; Siedetemperatur 165 bis 175°[2]).

G. Perrier[3]) erhielt bei der Destillation von grünen Blättern etwa 0,16 % ätherisches Öl. Es bildete eine grünliche, im Geruch an Kamille und Pfefferminze erinnernde Flüssigkeit. $d_{15°}$ 0,932; $n_{D18°}$ 1,4931. Es löste sich in 10 Teilen 90 %igen Alkohols klar auf und schied beim Abkühlen auf —15° eine amorphe, paraffinähnliche Substanz ab; bei noch stärkerer Abkühlung wurde es ganz fest. Das Öl begann bei 160° zu sieden und gab eine Verseifungszahl von 8,61. Aus der Verseifungslauge wurde durch Salzsäure ein festes Produkt vom Geruch der Angelicasäure abgeschieden.

Kikublütenöl hat einen nicht unangenehmen Geruch. Die ersten, bei 180° übergehenden Anteile riechen angenehm duftig, die weiteren Fraktionen hingegen campherartig und nicht besonders ansprechend[2]).

905. Riono-Kikuöl.

Aus *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*, „*Riono-Kiku*" (aus den Blüten?), hat S. Keimatsu[4]) in einer Ausbeute von 0,8 % ein gelbbraunes Öl dargestellt. Es enthält i-Campher, und zwar ließen sich aus 250 g Öl durch Ausfrieren 40 g isolieren. Der Campher wurde durch das Oxim (Smp. 116 bis 117°, inaktiv), die Paracamphersäure (i-Camphersäure) vom Smp. 202°, sowie durch das β-Bromderivat (Smp. 61°) näher charakterisiert. Das nach der Entfernung des Camphers zurückbleibende Öl, das immer noch bedeutende Mengen dieses Körpers enthielt, hatte

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 46.
[2]) *Ibidem* April 1887, 37.
[3]) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 216.
[4]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1909**, Nr. 326, 1.

folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9394, $[\alpha]_D - 12° 4'$, S. Z. 0, E. Z. 0. Im niedrig siedenden Anteil konnte l-Camphen (festgestellt durch die Überführung in Isoborneol) nachgewiesen werden.

906. Öl von Chrysanthemum cinerariaefolium.

Bei der Destillation von 24,6 kg Dalmatiner Pyrethrumblüten (Insektenpulver) gewannen Schlagdenhauffen und Reeb[1]) 3 g eines butterartigen ätherischen Öls. Eine bedeutend größere Ausbeute, nämlich 0,39 %, erzielte H. Haensel[2]), als er die das Dalmatiner Insektenpulver liefernden Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Trev.) Bocc. destillierte. Das erhaltene Öl war eine braune, wohlriechende Flüssigkeit, die bei 28° zu erstarren begann und bei gewöhnlicher Temperatur fest war.

P. Siedler[3]) destillierte 30 kg bester, halbgeschlossener Dalmatiner Blüten letzter Ernte und gewann unter Ausäthern des Kohobationswassers 20,212 g = 0,067 % einer salbenartigen Masse von stark aromatischem Geruch. Sie enthielt von festen Bestandteilen ein bei 54 bis 56° schmelzendes Paraffin $C_{14}H_{30}$ und eine Substanz vom Smp. 62°, wahrscheinlich Palmitinsäure. In den flüssigen Anteilen waren zugegen ein Phenol, eine wie Buttersäure riechende Säure und mehrere nicht näher gekennzeichnete Körper. Es kann als festgestellt gelten, daß in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl die insektentötende Substanz des Insektenpulvers nicht zu erblicken ist.

907. Esdragonöl.

Oleum Dracunculi. — Essence d'Estragon. — Oil of Estragon.

Herkunft. Das Esdragonöl, das in der Konserven- und Kräuteressigfabrikation Verwendung findet, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Dracunculus* L. destilliert. Trocknes Kraut gibt 0,25 bis 0,8 %, frisches 0,1 bis 0,4 % Ausbeute.

Eigenschaften. Esdragonöl ist eine farblose bis gelbgrüne Flüssigkeit von eigentümlichem, anisartigem Geruch und kräftig aromatischem, aber nicht süßem Geschmack. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,945;

---

[1]) Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine August 1891; Jahresb. f. Pharm. 1891, 61. — Vgl. auch H. Thoms, *ibidem*.

[2]) Pharm. Ztg. 43 (1898), 760.

[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 25 (1915), 297.

α_D + 2 bis + 9°; $n_{D20°}$ 1,504 bis 1,514; S. Z. bis 1; E. Z. 1 bis 9; E. Z. nach Actlg. 15 (1 Bestimmung); löslich in 6 bis 11 Vol. 80%igen Alkohols u. m. sowie in 1 Vol. 90%igen Alkohols u. m.

Ein von Roure-Bertrand Fils[1]) dargestelltes Öl zeigte die ziemlich abweichenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9814, α_D + 2°56′, V. Z. 29,8.

Die Aufbewahrung des Öls muß sorgfältig von der Luft abgeschlossen, möglichst in ganz gefüllten Flaschen geschehen, weil sonst eine Oxydation des Methylchavicols zu einem Aldehyd stattfindet, was durch Erhöhung des spezifischen Gewichts, des Brechungsindex und der Löslichkeit in 80%igem Alkohol zum Ausdruck kommt. Ein Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9168, α_D + 3°10′, $n_{D20°}$ 1,50847, löslich in 1 Vol. und mehr 90%igen Alkohols, zeigte nach sechsmonatigem Stehen in einer offenen Flasche die Konstanten: $d_{15°}$ 1,0475, α_D + 3°10′, $n_{D20°}$ 1,52493, löslich in 1 Vol. und mehr 80%igen Alkohols, und reagierte beim Schütteln mit Bisulfitlösung.

Zusammensetzung. Das Esdragonöl ist zuerst von Laurent[2]) untersucht worden. Er erhielt bei der Oxydation eine bei 175° schmelzende Säure, die er Dragonsäure nannte. C. Gerhardt[3]), der erkannte, daß diese Säure nichts andres als Anissäure war, erklärte, da sich das Esdragonöl gegen verschiedene Reagentien, beispielsweise Schwefelsäure, genau wie Anisöl verhielt, beide Öle als chemisch vollständig identisch. Seit der Zeit sah man Anethol als den Hauptbestandteil des Esdragonöls an. Als im Jahre 1892 im Laboratorium von Schimmel & Co. das dem Anethol (p-Methoxypropenylphenol) isomere Methylchavicol (p-Methoxyallylphenol) zum ersten Male in einem ätherischen Öl, und zwar im Anisrindenöl, aufgefunden wurde, fiel der esdragonähnliche Geruch dieses Körpers auf. Eine infolgedessen unternommene Untersuchung zeigte, daß auch das Esdragonöl zum größten Teil aus Methylchavicol besteht, aber kein Anethol enthält[4]).

Methylchavicol (siehe Bd. I, S. 494) liefert bei energischer Oxydation ebenso wie Anethol Anissäure, bei gelinder Einwirkung

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 43.
[2]) Liebigs Annalen **44** (1842), 313.
[3]) Compt. rend. **19** (1844), 489. — Liebigs Annalen **52** (1844), 401.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 17.

von Kaliumpermanganat wird jedoch Homoanissäure erhalten. Die Behauptung von Gerhardt, daß die durch Oxydation des Esdragonöls entstehende Säure Anissäure sei, war also richtig, und nur die daran geknüpfte Schlußfolgerung, daß das Öl Anethol enthielte, war falsch.

Später wurde das Methylchavicol auch von E. Grimaux[1]) im Esdragonöl aufgefunden und als „Estragol" bezeichnet, ohne daß ein Grund vorlag, einen bereits bekannten und in diesem Öl schon nachgewiesenen Körper mit einem besondern Namen zu belegen.

Über weitere Bestandteile des Esdragonöls berichtet Daufresne[2]), der sowohl deutsche wie französische Destillate untersuchte.

Ein von 173 bis 175° (760 mm) siedender Anteil hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,812, $\alpha_D + 29° 44'$, $n_{D15°}$ 1,48636, Mol.-Refr. gefunden 48,04, was auf einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit drei Doppelbindungen hinwies, der dem Ocimen ähnlich oder mit ihm identisch ist. Durch Reduktion entstand daraus Dihydromyrcen, Sdp. 66° (12 mm), $d_{15°}$ 0,7972, $n_{D15°}$ 1,45782, Mol.-Refr. gefunden 47,19. Nach der Bertram-Walbaumschen Methode lieferte der Kohlenwasserstoff ein bei 95 bis 100° (15 mm) siedendes, nach Linalylacetat riechendes Produkt.

In der Terpenfraktion, die etwa 15 bis 20 % des Öls ausmachte, war ferner ein vielleicht mit Phellandren identischer Kohlenwasserstoff enthalten.

Weiterhin konnte Daufresne in einem etwa 10 Jahre alten, deutschen Öl p-Methoxyzimtaldehyd (Sdp. 170° bei 14 mm Druck; $d_{0°}$ 1,137; Semicarbazon, Smp. 222°; Oxim, Smp. 154°) nachweisen und zwar in einer Menge von 4,5 %, während ein französisches Öl nur 0,5 und ein andres deutsches 0,4 % enthielt. Die Bisulfitverbindung war ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entstand Anissäure (Smp. 184°), während die Oxydation mit Silberoxyd zu p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führte. Ein Vergleich mit synthetisch nach M. Scholtz und A. Wiedemann[3]) dargestelltem p-Methoxyzimt-

[1]) Compt. rend. **117** (1893), 1089.

[2]) Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1907. — Compt. rend. **145** (1907), 875. — Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 330.

[3]) Berl. Berichte **36** (1903), 853.

aldehyd ergab die Identität beider Verbindungen. Die noch höher siedenden Anteile des Öls zersetzten sich unter Wasserabspaltung und Verharzung. Sie waren linksdrehend und enthielten vielleicht ein Aldol[1]).

908. Wurm- oder Zitwersamenöl.

Herkunft und Gewinnung. Der in der Volksmedizin wegen seines Gehalts an Santonin als wurmwidriges Mittel viel gebrauchte sogenannte Wurm- oder Zitwersamen, *Semen Cinae,* besteht aus den noch geschlossenen Blütenknospen einer *Artemisia*-Art, die als *Artemisia maritima* L. var. *Stechmanni (A. Cina* Berg, Familie der *Compositae)* bezeichnet wird. Die Pflanze kommt nur im russischen Turkestan vor[2]), und zwar ist das Vegetationsgebiet am linken Ufer des Syr-Darja ziemlich begrenzt, am rechten Ufer ist die Ausbreitung dagegen recht bedeutend und nimmt die Ufer und Ebenen zwischen den großen und kleinen Flüssen bis zum Altai ein. Das ausschließliche Recht des Einsammelns wird von der Regierung in Pacht gegeben. Den größten Santoningehalt weisen die eben erschlossenen Blüten auf; da das Erblühen sehr schnell vor sich geht, muß auch das Einsammeln, das gewöhnlich Ende August stattfindet, in zwei Wochen beendet sein.

Ein großer Teil der *Artemisia* wird jährlich, wie alle andern wildwachsenden Pflanzen, von den Bewohnern der baumlosen Steppen als Heizmaterial eingesammelt. Daß das Kraut noch nicht vollständig ausgerottet ist, verdankt es dem Umstand, daß es vieljährig ist, und daß ein Teil vor dem Einsammeln schon so weit gereift ist, daß er sich selbst aussät. Auch durch die zahlreichen, in den Gegenden weidenden Schafherden werden viele Pflanzen vernichtet. Bei vernünftiger Wirtschaft könnten von der Desjatine (= 109¼ Ar) 150 000 bis 300 000 Pud (= 2 450 000 bis 4 900 000 kg) *Flores Cinae* geerntet werden.

Der größte Teil, und zwar ⁹⁄₁₀ des Wurmsamens, wird zur Fabrikation von Santonin benutzt, wobei früher das Zitwersamenöl als Abfallprodukt gewonnen wurde. Da die Santonin-

[1]) Vgl. auch Daufresne u. Flament, Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 656.

[2]) Westnik finanzon **1912**, Nr. 33; Pharm. Ztg. **57** (1912), 778; Chem. Ztg. **37** (1913), 620.

fabriken die Bereitung des Öls seit einiger Zeit aufgegeben haben, ging der Preis so in die Höhe, daß sich dessen Konsum ganz bedeutend verringerte. Hierzu mag auch der Umstand beigetragen haben, daß der Hauptbestandteil des Wurmsamenöls, das Cineol oder Eucalyptol, im reinen Zustand zu einem sehr billigen Preise zu haben ist.

Die bei der Destillation des Wurmsamens erzielte Ausbeute beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Wurmsamenöl ist eine gelbe Flüssigkeit von dem campherähnlichen Geruch des Cineols, der durch einen unangenehmen, dem Samen eigenen Nebengeruch begleitet ist. d_{15° 0,915 bis 0,940; α_D — 1° 50′ bis — 7°; n_{D20° 1,465 bis 1,469; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

Zusammensetzung. Obwohl das Wurmsamenöl zu wiederholten Malen von verschiedenen Forschern untersucht worden war, hatten diese Arbeiten doch keine befriedigende Aufklärung über den Hauptbestandteil ergeben, da sie sich in nicht unwesentlichen Punkten widersprachen. Besonders gingen die Ansichten über die aus dem Körper $C_{10}H_{18}O$ durch Einwirkung wasserentziehender Mittel entstehenden Kohlenwasserstoffe auseinander. Während C. Völckel[1]), H. Hirzel[2]), K. Kraut und Wahlforss[3]) sowie C. Gräbe[4]) behaupteten, durch Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten zu haben, wiesen C. Faust und J. Homeyer[5]) nach, daß dieser „Cynen" genannte Kohlenwasserstoff mit Cymol, $C_{10}H_{14}$, identisch sei.

Alle diese Widersprüche wurden aufgeklärt durch zwei fast gleichzeitige Arbeiten von O. Wallach und W. Brass[6]) sowie von C. Hell und H. Stürcke[7]).

Wallach und Brass stellten zuerst den sauerstoffhaltigen Bestandteil, aus dem die Hauptmasse des Wurmsamenöls besteht, in reinem Zustand dar, indem sie das durch Einleiten von Salz-

[1]) Liebigs Annalen **38** (1841), 110; **87** (1853), 312; **89** (1854), 358.
[2]) Jahresber. d. Chem. **1854**, 591 und **1855**, 655.
[3]) Liebigs Annalen **128** (1864), 293.
[4]) Berl. Berichte **5** (1872), 680.
[5]) *Ibidem* **7** (1874), 1429.
[6]) Liebigs Annalen **225** (1884), 291.
[7]) Berl. Berichte **17** (1884), 1970.

säure erhaltene Additionsprodukt mit Wasser zersetzten. Sie wiesen nach, daß diesem Körper, dem sie den Namen „Cineol" gaben, durch Salzsäure oder Benzoylchlorid Wasser entzogen wird und daß hierbei ein Terpen, Cynen, das später Dipenten genannt wurde, entsteht. Sie zeigten ferner, daß Dipenten unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure oder von Phosphorpentachlorid Cymol gibt. Hierdurch erklären sich die abweichenden Angaben der früheren Chemiker, die je nach der Stärke und der Art der wasserentziehenden Mittel Gemenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe erhalten hatten, in denen bald das Dipenten, bald das Cymol vorherrschte.

Später hat J. Schindelmeiser[1]) in den niedrigst siedenden Anteilen i-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Chlorhydrat, Smp. 123°) in den mittleren Terpinen (Nitrosit, Smp. 155 bis 157°) und in den höheren Fraktionen l-α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Terpinhydrat; Dipentendichlorhydrat, Smp. 48°) nachgewiesen.

Schimmel & Co.[2]) konnten diesen Befund bestätigen. Es gelang ihnen, in der Alkoholfraktion neben dem α-Terpineol noch ein Terpinenol (Sdp. 208 bis 218°) aufzufinden, das mit Salzsäure Terpinendihydrochlorid (Smp. 52°) und mit 3 %iger Schwefelsäure cis-Terpinhydrat (Smp. 116 bis 117°) lieferte. Ob der Alkohol α- oder β-Terpinenol war, konnte nicht entschieden werden.

Die höher siedenden Anteile (Sdp. 230 bis 260°) enthalten ein um 255° siedendes Sesquiterpen ($d_{15°}$ 0,9170). Ein festes Nitrosochlorid wurde nicht erhalten, auch kein Hydrochlorid und Bromid. Aus dem Destillationsrückstand des Öls (Sdp. über 280°) schieden sich langsam Kristalle aus. Vielleicht liegt hier ein fester Sesquiterpenalkohol[2]) oder aber das Paraffin $C_{32}H_{66}$ (Smp. 55 bis 58°) vor, das T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[3]) in den Blüten der Pflanze nachgewiesen haben.

909. Dozkrautöl.

Schimmel & Co.[4]) erhielten unter dem Namen „*Doz*" aus Bombay ein Kraut, das nach der botanischen Untersuchung eine

[1]) Apotheker Ztg. **22** (1907), 876.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 143.
[3]) Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 940.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 53.

Varietät von *Artemisia maritima* L. *(Compositae)* war, doch ließ sich hierüber nichts Näheres feststellen, da auch nicht eine einzige Blüte vorhanden war. Sie gewannen daraus bei einer Probedestillation 0,24 % eines dunkelgrünen Öls von eigenartigem, wenig ausgesprochenem Geruch. Von Konstanten wurden die folgenden bestimmt: $d_{15°}$ 0,9696, S. Z. 1,8, E. Z. 4,2, löslich in etwa 3 Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. Die Drehung konnte infolge der dunklen Farbe des Öls nicht beobachtet werden, auch war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich, da nur einige Gramme Öl verfügbar waren.

910. Wermutöl.

Oleum Absinthii. — Essence d'Absinthe. — Oil of Wormwood.

Herkunft. Wermut, *Artemisia Absinthium* L., ist in vielen Ländern der alten Welt bis Skandinavien, Finnland und Sibirien einheimisch und in Nordamerika eingewandert. Für Handelszwecke wird die Pflanze aber auch vielfach kultiviert.

Neben dem gewöhnlichen oder großen Wermut baute man in Frankreich vor dem Inkrafttreten des Absinthverbots auch den kleinen oder römischen Wermut, *Artemisia pontica* L., an. Daneben wurde aber auch die wildwachsende, gewöhnliche Wermutpflanze zur Öldestillation herangezogen.

Gewinnung. Der früher bedeutende Anbau und die damit verbundene Destillation des Wermutkrautes in Frankreich[1]) haben, seitdem dort die Herstellung und der Verkauf von Öl und von Absinthgetränken verboten sind, fast ganz aufgehört[2]), sodaß jetzt die Kulturen in Nordamerika die erste Stelle einnehmen. Im Jahre 1911 waren in den Staaten Michigan und Indiana 404 Acres unter Kultur, die etwa 8000 lbs. Öl lieferten, und in Wayne Co. im Staate New York 21 Acres, deren Ertrag auf 370 lbs. geschätzt wurde[3]). Auch die Anbauflächen in der Sauk Co. im Staate Wisconsin scheinen ziemlich groß zu sein[4]).

[1]) Vgl. Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1907**, 43.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 131. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1912**, 82; Oktober **1913**, 56; April **1914**, 44.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 95.

[4]) R. H. Denniston u. R. E. Kremers, Bull. Univ. Wisconsin, Serial No. 738, Gen. Ser. No. 542. Madison 1914, S. 32; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 42.

Die Bedeutung der Wermutkultur in diesem Staate liegt in der Fruchtwechselwirtschaft, und zwar baut man abwechselnd Wermut, Mais und Hafer oder Gerste. Ein Öl von sehr guter Beschaffenheit wird auch in Miltitz bei Leipzig von Schimmel & Co. aus selbstgebautem Kraut hergestellt. Ferner liefern Algerien, Italien und auch Spanien Wermutöle, wenn auch nicht in bedeutenden Mengen.

Über die Destillation des Wermuts ist zu bemerken, daß die Ausbeute und die Beschaffenheit des Öls außerordentlich schwanken und stark von dem Zustand des Krautes (ob frisch, feucht, halbtrocken, trocken) und der Destillationsdauer beeinflußt werden. Kommt das frische Kraut bei naßem Wetter in die Blase, so ist die Ausbeute oft nur die Hälfte der normalen: das naße Kraut ist überhaupt kaum vollständig auszudestillieren, denn das Öl wird der breiigen Masse nur so langsam entzogen, daß seine restlose Gewinnung die Dampfkosten nicht zahlen würde. Man kann aus frischem Kraut unter günstigen Bedingungen bis 0,5 % Öl erhalten.

In Frankreich wurde Wermut vielfach zusammen mit Lavendelblüten oder dem Kraut von *Calamintha Nepeta* L. destilliert, angeblich um ein dünnflüssigeres Öl zu erhalten.

Über die Entstehung und Verteilung des ätherischen Öls in der Wermutpflanze sind von E. Charabot[1]) und G. Laloue[2]) Untersuchungen angestellt worden.

Eigenschaften. Wermutöl ist eine zuweilen etwas dicke Flüssigkeit von dunkelgrüner oder manchmal auch blauer oder brauner Farbe von dem nicht gerade angenehmen Geruch der Pflanze und bitterem, kratzendem, lange nachhaltigem Geschmack.

Die Eigenschaften der einzelnen Öle schwanken aus den im vorigen Absatz angegebenen Gründen so stark, daß man aus ihnen weder Schlüsse auf die Herkunft, noch häufig auf die Reinheit ziehen kann. Das optische Drehungsvermögen ist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht direkt bestimmbar. Bei Anwendung 1 %iger alkoholischer Lösungen wurde bei einer Reihe

---

[1]) Compt. rend. **130** (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 474.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 3. — Compt. rend. **144** (1907), 152. — Bull. Soc. chim. IV. **1** (1907), 280, 640.

von Bestimmungen an Handelsölen im 20 mm-Rohr Rechtsdrehung festgestellt, die, auf unverdünntes Öl umgerechnet, einem Drehungswinkel α_D von +40 bis +70° entsprachen. Das S. 686 aufgeführte, in Barrême aus wildem Kraut destillierte Öl zeigte hingegen, auf dieselbe Weise bestimmt, eine Linksdrehung von —16° 40′.

Die an einer großen Anzahl von Wermutölen beobachteten Konstanten sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Handelsöle.

	Französisches	Algerisches	Italienisches	Amerikanisches
$d_{15°}$	0,901 bis 0,954 (meist über 0,92)	0,905 bis 0,939	0,918 bis 0,943	0,916 bis 0,938
$n_{D20°}$	1,46684 (1 Bestimmung)	—	—	—
S. Z.	bis 6,7	bis 6,1	bis 5,6	bis 2,2
E. Z.	11 bis 108 (einmal 135)	14 bis 93	15 bis 37	46 bis 89
E. Z. nach Actlg.	—	—	123,2	113,9
Löslichkeit in 80%igem Alk.	Löslich in 1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Trübung, manchmal überhaupt nicht völlig löslich.			Lösl. in 1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Opalescenz.
Löslichkeit in 90%igem Alk.	Leicht löslich, entweder von Anfang an klar oder in 0,5 bis 1 Vol., ganz vereinzelt in der Verdünnung Trübung.			Lösl. in jedem Vol.

Destillate von Schimmel & Co.

a) In Miltitz destilliert:

Art des Krautes:	Ungarisches		Miltitzer	In Miltitz angebautes französisches
$d_{15°}$	0,8845	0,9125	0,932 bis 0,954	0,9276 bis 0,9331
S. Z.	—	16,8	0,2 bis 8,6	bis 1,5
E. Z.	35,0	75,4	76 bis 185	38,8 bis 65,3
E. Z. nach Actlg.	—	—	153 bis 222	93,3 bis 170,3
Löslichkeit und Siedeverhalten	Unlöslich in 80%igem Alkohol. Leicht löslich in 90%igem Alkohol.	Unlöslich in 80%igem Alkohol. Löslich in 90 u. 95%igem Alkohol, anfangs klar, später Trübung.	Meist schon löslich in 80%igem Alkohol (1 bis 4 Vol.); löslich in jedem Vol. 90%igen Alkohols, vereinzelt sind 0,5 bis 1 Vol. zur Lösung erforderlich. Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 36 und 90°, alle Fraktionen drehen stark rechts (+55 bis +75°).	Lösl. in 1 bis 1,5 Vol. 80%igen Alkohols, in einem Falle bei weiterem Zusatz Trübung; löslich in jedem Volumen 90%igen Alkohols.

b) In Barrême destilliert:

Art des Krautes:	Wildes Kraut	Kultiviertes Kraut
d_{15°	0,901 bis 0,908	0,936 bis 0,939
S. Z.	bis 3,2	bis 2,8
E. Z.	34,3 bis 57,4	96,4 bis 114
E. Z. nach Actlg.	—	164,5
Löslichkeit	Gibt selbst mit 90 %igem Alkohol nur im Anfang klare Lösungen.	Nicht klar löslich in 80 %igem Alkohol. Mit 90 %igem Alkohol gab ein Öl eine in jedem Verhältnis klare Lösung, während bei den beiden andern nur die konzentrierten Lösungen klar waren.
Siedeverhalten	Siedet bei 3 mm größtenteils zwischen 40 und 100°, alle Fraktionen drehen links, von —3° 26′ bis —21° 10′. (l-Thujon?)	Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 45 und 97°, alle Fraktionen drehen stark rechts, von + 51° 28′ bis + 72° 20′. Pinen war nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Ein Öl aus wildem Dalmatiner Kraut hatte die Eigenschaften[1]): d_{15° 0,9188, S. Z. 1,3, E. Z. 64,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Das Verhältnis von Thujon zu Thujylalkohol ändert sich nach E. Charabot[2]) mit dem Vegetationsstadium, und zwar verschwindet das ursprünglich vorhandene Thujon und verwandelt sich zum Teil in Thujylalkohol. Zu verschiedenen Zeiten aus Wermutpflanzen erhaltene Öle unterschieden sich wie folgt:

	d_{24°	Estergehalt	Thujylalkohol gebunden	Thujylalkohol frei	Thujylalkohol gesamt	Thujon
Nr. 1	0,9307	9,7 %	7,6 %	9,0 %	16,6 %	43,1 %
„ 2	0,9253	13,1 „	10,3 „	9,2 „	19,5 „	35,0 „

Von dem Öl aus wildem Absinth wurden von Roure-Bertrand Fils[3]) zwei selbst destillierte Proben untersucht, die aus den Bergen bei Caussols (Seealpen) herrührten, die eine Probe von 1900, die andre von 1905. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	1900	1905
Ester	9,0 %	5,5 %
gebundener Alkohol	7,0 „	4,3 „
freier Alkohol	71,9 „	76,3 „
Thujon	8,4 „	3,0 „

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 96.

[2]) Compt. rend. **130** (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 474.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 36.

Diese Öle enthielten also nur geringe Mengen Thujon, ihr Hauptbestandteil war Thujylalkohol. Ein Öl, das von in Grasse gesäten Pflanzen stammte und gleichfalls von der genannten Firma selbst destilliert war, besaß folgende Zusammensetzung: Ester 35,6 %, gebundener Alkohol 27,9 %, freier Alkohol 12,3 %, Thujon 7,6 %. Auch in diesem Öl war demnach der wesentliche Bestandteil Thujylalkohol; es enthielt aber bedeutend mehr gebundenen Alkohol als das aus wildwachsenden Pflanzen stammende Öl.

Zusammensetzung. Die erste chemische Untersuchung des Wermutöls rührt von F. Leblanc[1]) her. Er erhielt nach mehrfachem Rektifizieren des Rohöls über Kalk als Hauptbestandteil ein farbloses, um 205° siedendes Destillat, dessen Zusammensetzung er richtig als $C_{10}H_{16}O$ erkannte. Durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Diese Ergebnisse wurden durch die späteren Arbeiten von A. Cahours[2]), H. Schwanert[3]) und J. H. Gladstone[4]) bestätigt. F. Beilstein und A. Kupffer[5]) nannten den Körper $C_{10}H_{16}O$ Absynthol und stellten fest, daß durch Wasserabspaltung Cymol entsteht. Sie bestätigten auch die Angabe Gladstones, daß der hochsiedende, zwischen 270 und 300° übergehende Bestandteil identisch mit der entsprechenden Fraktion des Kamillenöls ist.

Beim Waschen der einzelnen Fraktionen des Wermutöls mit Kali isolierten Beilstein und Kupffer eine Säure, die durch die Analyse des Bariumsalzes als Essigsäure erkannt wurde.

Auf die Identität des Absynthols mit Tanaceton oder Thujon machte Semmler[6]) zuerst aufmerksam. Eigenschaften des Thujons siehe Bd. I, S. 479.

Über die in ihrem New Yorker Laboratorium ausgeführte Untersuchung der übrigen Bestandteile des Wermutöls berichten Schimmel & Co.[7]). Das von ihnen selbst destillierte Öl wurde

---

[1]) Compt. rend. **21** (1845), 379. — Annal. de Chim. et Phys. III. **16** (1846), 333; Chem. Zentralbl. **1846**, 62.

[2]) Compt. rend. **25** (1847), 725.

[3]) Liebigs Annalen **128** (1863), 110.

[4]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 549.

[5]) Liebigs Annalen **170** (1873), 290.

[6]) Berl. Berichte **25** (1892), 3350. Vgl. auch *ibidem* **27** (1894), 895 sowie Bericht von Schimmel & Co. October **1894**, 51 und Wallach, Liebigs Annalen **286** (1895), 93.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 51.

zunächst durch Behandlung mit Natriumbisulfitlösung unter Alkoholzusatz möglichst von Thujon befreit und das übrigbleibende Öl mit alkoholischer Natronlauge verseift. Als nach dem Abdestillieren des Alkohols das verseifte Öl mit Wasserdampf abgetrieben war, blieb ein ziemlich bedeutender, dickflüssiger Ölrückstand, der sich nur teilweise in Äther löste. Der ätherunlösliche Teil erwies sich als das Natriumsalz einer Säure, die durch ihren Schmelzpunkt sowie die Analyse ihres Silbersalzes als Palmitinsäure erkannt wurde. Die übrige, von der Verseifung zurückbleibende, wäßrige Salzlösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene verdampft, die organischen Natriumsalze mit absolutem Alkohol ausgezogen, die darin enthaltenen Säuren verestert und die Ester durch fraktionierte Destillation getrennt. Wie bei den meisten, in ätherischen Ölen enthaltenen Estern, bestand das Säuregemisch wesentlich aus Essigsäure und etwas Isovaleriansäure.

Das mit Wasserdampf abgetriebene Öl wurde zunächst einige Male im Vakuum destilliert, worauf die niedriger siedenden Teile unter gewöhnlichem Druck fraktioniert wurden. Es wurde so eine sehr kleine, zwischen 158 und 168° übergehende Fraktion gewonnen, in der Phellandren nachgewiesen wurde; bei der versuchten Darstellung des Pinennitrosochlorids wurde zwar die charakteristische Blaufärbung beobachtet und auch eine geringe Kristallausscheidung erhalten, ihre Menge war aber zu unbedeutend, um einen sicheren Nachweis von Pinen[1]) zu ermöglichen.

Eine weitere, von 200 bis 203° übergehende Fraktion erwies sich als Thujon, das aus dem ursprünglichen Öl nicht vollständig durch die Bisulfitbehandlung entfernt werden kann; es war leicht durch seine Bisulfitverbindung sowie sein von 121 bis 122° schmelzendes Tribromid zu charakterisieren. Dagegen ließen sich diese beiden Verbindungen nicht mehr aus der nächsten, von 210 bis 215° destillierenden Fraktion erhalten, die, wie durch Acetylierung und Verseifung festgestellt wurde, alkoholischer Natur war. Durch vorsichtige Oxydation mit

[1]) C. R. A. Wright (Pharmaceutical Journ. III. 5 [1874], 233) fand in dem Öl zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine bei 150°, der andre von 170 bis 180° siedete. J. W. Brühl (Berl. Berichte **21** [1888], 156) glaubt nach den von Gladstone angeführten physikalischen Eigenschaften des um 160° siedenden Terpens dieses für d-Pinen ansprechen zu müssen.

Chromsäuremischung konnte sie fast vollständig in Thujon übergeführt werden, sodaß damit die Anwesenheit von Thujyl-(Tanacetyl-)alkohol dargetan war.

In einer höheren, zwischen 260 und 280° übergehenden, ziemlich beträchtlichen Fraktion wurde die Gegenwart von Cadinen durch die Bildung seines von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats festgestellt.

Schließlich wurde noch durch quantitative Verseifung des ursprünglichen sowie des acetylierten Öls der Gehalt an Thujylalkohol und -acetat bestimmt und so 17,6 % Thujylacetat (entsprechend 13,9 % Thujylalkohol) und ein Gesamtgehalt von 24,2 % Thujylalkohol (frei und verestert) gefunden.

Das Wermutöl setzt sich nach dieser Untersuchung aus folgenden Bestandteilen zusammen: 1. Thujon, $C_{10}H_{16}O$; 2. Thujylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Isovalerian- und Palmitinsäure; 3. Phellandren und vielleicht Pinen; 4. Cadinen; 5. Blaues Öl, dessen Zusammensetzung noch nicht endgültig festgestellt ist.

Das Thujon des Wermutöls ist nach O. Wallach[1]) in der Hauptsache das rechtsdrehende β-Thujon, wie aus dem Schmelzpunkt und der Kristallform der für diese Modifikation charakteristischen Semicarbazone hervorgeht. Daneben ist aber in geringer Menge noch ein zweites Thujon anwesend, denn beim Umkristallisieren der aus dem Öl erhaltenen Rohsemicarbazone wurden niedrig schmelzende Anteile von erheblich schwächerem Drehungsvermögen gewonnen.

In einem spanischen Wermutöl hat F. Elze[2]) Nerol aufgefunden.

V. Paolini und R. Lomonaco[3]) haben in einem italienischen Öl neben β- und α-Thujon einen isomeren Thujylalkohol, den sie δ-Thujylalkohol nennen, nachgewiesen. Es ist derselbe, den früher Paolini und B. Divizia[4]) in den Reduktionsprodukten des französischen Wermutöls aufgefunden haben.

---

[1]) Liebigs Annalen **336** (1904), 268.

[2]) Chem. Ztg. **34** (1910), 857.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **23** (1914), II. 123; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 607.

[4]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **21** (1912), I. 570; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 256.

Im Öl des wilden Wermuts kommt, da es links dreht, möglicherweise α-Thujon vor. Vgl. unter Eigenschaften auf S. 686.

Ob Ameisensäure und Salicylsäure, die, wie R. C. Roark[1]) berichtet, in der Verseifungslauge eines aus Wisconsin stammenden Öls enthalten waren, als normale Bestandteile anzusehen sind, kann erst durch erneute Prüfung zweifelsfrei echter Öle entschieden werden.

Prüfung. Das Öl wird hauptsächlich mit Terpentinöl verfälscht. Ein solcher Zusatz ist, da Wermutöl selbst nur wenig Terpen enthält, leicht nachweisbar; destilliert man nämlich von Wermutöl ungefähr 10 % ab, so müssen diese in 2 Teilen 80 %igen Alkohols klar löslich sein.

Auf diese Weise fand L. F. Kebler[2]) in vier von acht untersuchten Proben, augenscheinlich amerikanischen Ursprungs, Terpentinöl, dessen Anwesenheit bei einigen der Muster schon durch den Geruch erkannt wurde.

911. Öl von Artemisia arborescens.

Aus dem trocknen Kraut der in den Mittelmeerländern häufigen, strauchartigen *Artemisia arborescens* L. haben Schimmel & Co.[3]) durch Destillation 0,62 % eines tiefdunkelblauen, im Geruch den französischen Wermutölen gleichkommenden Öls erhalten. $d_{15°}$ 0,9458; S. Z. 9,8; E. Z. 19,5; löslich in etwa 10. Vol. 80 %igen Alkohols, in jedem Verhältnis klar mischbar mit 90 %igem Alkohol.

T. Jona[4]) fand in ihm 13,94 % Alkohole $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei wie auch verestert, von denen Borneol (Smp. 203 bis 205°; Sdp. 212°) und Thujylalkohol (Sdp. 211 bis 212°; Oxydation zu Thujon) nachgewiesen wurden. Auch enthielt das Öl 13 % β-Thujon ($[\alpha]_{D21°}$ + 76,02°), das bei 200 bis 202° siedete und ein Tribromid vom Smp. 122° lieferte. In den Verseifungslaugen war ein Gemisch von Fettsäuren vorhanden, vermutlich von Ameisen-, Essig-, Isovalerian-, Pelargon-, Palmitin- und Stearinsäure.

[1]) Midl. Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 237; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 96.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 74 (1902), 142.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 145.

[4]) Ann. Chimica appl. **1** (1914), II. 63.

912. Beifußöl.

DEUTSCHES BEIFUSSÖL.

Der an Hecken und Wegen als Unkraut sehr verbreitete Beifuß, *Artemisia vulgaris* L., enthält in allen seinen Teilen ein ätherisches Öl; aus der Wurzel wurden 0,1, aus dem Kraut 0,026[1]) bis 0,2 % gewonnen.

Das Wurzelöl ist grünlichgelb, butterartig, kristallinisch[2]). Es schmeckt ekelhaft bitterlich, anfangs brennend, dann kühlend.

Das Öl aus dem Kraut hat einen wenig charakteristischen Geruch. $d_{15°}$ 0,907. Nach einer Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co. enthält es Cineol.

H. Haensel[1]) fand bei Krautöl für $d_{20°}$ 0,9279. Zusatz von 90 %igem Alkohol bewirkte Abscheidung farbloser Blättchen (Paraffin?); mit ammoniakalischer Silberlösung trat deutliche Aldehydreaktion ein.

JAPANISCHES BEIFUSSÖL ODER YOMUGIÖL.

Von Schimmel & Co.[3]) sind zwei Muster des japanischen Beifuß- oder Yomugiöls[4]) untersucht worden. $d_{15°}$ 0,9101 und 0,9126; α_D —13° 16′ und —18° 50′; $n_{D20°}$ 1,47763 und 1,48547; S. Z. 1,56 und 1,32; E. Z. 29,81 und 16,19; nicht klar löslich in 90 %igem Alkohol. Das Öl enthält Cineol (Jodolverbindung) und wahrscheinlich auch Thujon.

CHINESISCHES BEIFUSSÖL.

Ein unter der Bezeichnung „*Ngai Yau*" dem Imperial Institute in London aus Hongkong zugegangenes Öl stammte vermutlich von *Artemisia vulgaris* L. $d_{15°}$ 0,9390; V. Z. 103,3; V. Z. nach Actlg. 205,87[5]).

Seine Hauptverwendung findet das chinesische Beifußöl als Arznei, innerlich wird es tropfenweise dem Tee zugegeben bei Erkältungen und verwandten Leiden, äußerlich in Form eines

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1436.

[2]) Bretz u. Elieson, Taschenbuch für Chemiker und Apotheker **1826**, 61.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81; April **1904**, 97.

[4]) „*Yomogi*" ist nach J. J. Rein (Japan, nach Reisen und Studien, Leipzig 1886, II. S. 160) die japanische Bezeichnung für *Artemisia vulgaris.*

[5]) Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 436.

Liniments bei Rheumatismus und Beschwerden ähnlicher Art. Verkauft wird das Öl bei den Chinesen als Patent-Medizin in kleinen Fläschchen. Der Großhandelspreis war z. Z. $ 400.— Ortswährung per Picul = etwa $ 1,45 Gold das Pfund[1]).

INDISCHES BEIFUSSÖL.

Vom Indian Museum in Calcutta haben Schimmel & Co.[2]) ein als „indisches Wermutöl" bezeichnetes Destillat aus dem Kraut des Beifußes *(Artemisia vulgaris* L.; *A. indica* Willd., *Compositae)* erhalten, das in Lebong im Darjeeling-Distrikt (Bengalen) gewonnen war. Es hatte eine gelbliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz und roch salbeiartig; $d_{15°}$ 0,9219; $\alpha_D - 8° 52'$; $n_{D20°}$ 1,46201; S. Z. 1,2; E. Z. 22,1; E. Z. nach Actlg. 55,5; löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols; bei Zusatz von mehr als 5 Volumen trat Opalescenz ein und nach längerem Stehen schieden sich Paraffinkristalle aus der Lösung ab. Mit Semicarbazid konnte α-Thujon aus dem Öl abgeschieden werden. Das Semicarbazon schmolz bei 186° und hatte das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 64,4°$ (in alkoholischer Lösung). Das aus dem Semicarbazon mittels Phthalsäureanhydrid regenerierte Thujon war merkwürdigerweise inaktiv. Der Geruch des Öls macht auch das Vorhandensein von Borneol wahrscheinlich, doch fehlte es an Untersuchungsmaterial, um diese Frage zu entscheiden.

Als von *Artemisia indica* (ohne Autor) abstammend wird ein Öl bezeichnet, das dem Botanischen Institut in Buitenzorg übersandt worden war und das von der im Tenggergebirge (östliches Java) wildwachsenden Pflanze gewonnen wurde[3]). Obwohl die optische Drehung des Öls entgegengesetzt der des oben beschriebenen indischen Beifußöls war, muß man annehmen, daß *A. indica* Willd. = *A. vulgaris* L. die Pflanze war, aus der das Öl destilliert wurde. $d_{26°}$ 0,949; $\alpha_{D26°}$ 57° 2'; V. Z. 99; E. Z. nach Actlg. 228. Die Ausbeute aus trockenen Blättern betrug 0,28 % Öl. Aus der Acetylierungszahl wurde irrtümlich ein Gehalt an Thujylalkohol von 62,7 % berechnet, während sie

---

[1]) Daily Cons. and Trade Rep., Washington 17 (1914), Nr. 56, S. 906.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 25.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië 1906, 44. Batavia 1907.

in der Tat einem solchen von 75,6 % entsprechen würde. Beim Sieden gingen von 170 bis 190° etwa 18 % über, von 190 bis 215° etwa 19 % und von 215 bis 300° etwa 52 %; im Rückstand verblieben etwa 11 %. Thujon war in dem Öl nicht nachweisbar.

Schimmel & Co.[1]) beschreiben zwei aus derselben Quelle stammende Öle gleicher Herkunft.

1. Öl aus jüngeren Pflanzen: goldgelb, $d_{15°}$ 0,9573, $\alpha_D + 55°54'$, S. Z. 6,7, E. Z. 121,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., bei 10 Vol. Opalescenz.

2. Öl aus alten Pflanzen: bräunlichgelb, $d_{15°}$ 0,9595, $\alpha_D + 38°40'$, S. Z. 5,0, E. Z. 138,7, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. Lösungsmittel Trübung. Versuche, die Öle zu acetylieren, waren ohne Erfolg, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat teilweise Zersetzung ein.

913. Öl von Artemisia gallica.

Die in Frankreich sehr verbreitete *Artemisia gallica* Willd. enthält nach E. Heckel und F. Schlagdenhauffen[2]) neben Santonin etwa 1 % ätherisches Öl, bei dessen Gewinnung gleichzeitig kleine Mengen eines kristallinischen Körpers (Campher?) erhalten wurden. Über die Eigenschaften des Öls ist nichts bekannt.

914. Öl von Artemisia Barrelieri.

Das aus der blühenden Pflanze destillierte Öl von *Artemisia Barrelieri* Bess. findet in Spanien als Volksheilmittel bei Koliken, hysterischen und epileptischen Anfällen Verwendung. Auch soll es zur Fabrikation des algerischen Absinths gebraucht werden.

Der Geruch ist angenehm, kräftig aromatisch und erinnert stark an Rainfarn[3]). Das spez. Gewicht ist 0,923 bei 15°. Es siedet zwischen 180 und 210° und besteht fast ganz aus Thujon[4]), was seine Ähnlichkeit mit Wermut- und Rainfarnöl erklärt; es würde sich vortrefflich zur Gewinnung von reinem Thujon eignen, wenn es in größeren Mengen zu haben wäre.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 146.

[2]) Compt. rend. **100** (1885), 804.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 53.

[4]) *Ibidem* Oktober **1894**, 51.

Wie O. Wallach[1]) gezeigt hat, stellt das Thujon ein Gemenge der α- und β- Verbindung dar.

915. Alpenbeifußöl.

Das trockne Kraut des Alpenbeifußes, *Artemisia glacialis* L., das im Handel als Genepikraut (Génépi des Alpes)[2]) bezeichnet wird, gibt bei der Destillation 0,15 bis 0,3 % ätherisches Öl von kräftig aromatischem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,964 bei 20°. Es siedet zwischen 195 und 310°. Infolge seines Gehalts an einer bei 16° schmelzenden Fettsäure erstarrt das Öl bei 0° zu einer butterartigen Masse[3]).

916. Öl von Artemisia Herba-alba.

Aus dem frischen, nicht blühenden Kraut von *Artemisia Herba-alba* Asso, einer in Algerien sehr verbreiteten und als Heilmittel beliebten Pflanze, hat E. Grimal[4]) durch Wasserdampfdestillation ein grünlichgelbes Öl von höchst angenehmem Geruch gewonnen. 150 kg des Krauts gaben 450 g Öl, also etwa 0,3 %. Das von ihm im Laboratorium von Schimmel & Co. näher untersuchte Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9456, $n_{D20°}$ 1,47274, $[\alpha]_{D20°}$ —15° 38', S. Z. 6,46, E. Z. 89,23, entsprechend 31,23 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$ oder 24,54 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$, E. Z. nach Actlg. 135,38, woraus sich nach Abzug des als Ester im ursprünglichen Öl vorhandenen Alkohols ein Gehalt von 12,69 % freien Alkohols berechnet.

Das Öl ist in 2 bis 2,5 Teilen 70 %igen Alkohols leicht löslich; bis auf —12° abgekühlt, erstarrte es nicht. Durch Destillation im Vakuum wurden Fraktionen erhalten, in denen sich l-Camphen, Cineol und Campher nachweisen ließen. Die höher siedenden Anteile gaben beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Alkohols. Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Zusatz von Schwefel-

[1]) Liebigs Annalen **336** (1904), 269.

[2]) Als *„herba Genippi vel Geneppi veri"* war früher das Kraut von *Achillea moschata* L. offizinell. Als Geneppikraut bezeichnet man auch *Achillea nana* L. und *A. atrata* L.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 43.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 694.

säure ein Fettsäuregemisch ab, das nach der Analyse des Silbersalzes Caprinsäure oder Caprylsäure enthielt.

917. Chiehöl.

Schimmel & Co.[1]) erhielten aus Ägypten ein Kraut zur Prüfung auf ätherisches Öl, das dort unter dem Namen „*Chieh*" bekannt ist und auf den kalkigen Hochplateaus von Ägypten und Tripolis sowie wahrscheinlich auch in Arabien vorkommt. Die Pflanze soll Anfang März voll entwickelt sein und besonders gut in regenreichen Jahren gedeihen. Der Aufguß des Krautes findet bei den Arabern und Tuaregs medizinische Verwendung als Emolliens und Diuretikum. Professor Heckel in Marseille, der das Material prüfte, teilte unter Vorbehalt mit, daß das Kraut wahrscheinlich eine *Artemisia Herba-alba* sei. Diese Ansicht wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt, denn Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, konnte feststellen, daß es sich um eine Varietät der genannten Pflanze handelt und zwar um *A. Herba-alba* var. *densiflora* Bois.

Mit Wasserdampf wurden daraus 1,6 % eines gelblichen, deutlich nach Thujon riechenden Öls abgeschieden, dessen Untersuchung folgendes Resultat ergab: d_{15° 0,9192, α_D — 5° 20′, n_{D20° 1,45611, S. Z. 1,5, E. Z. 11,0, E. Z. nach Actlg. 40,7, löslich in 2,6 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Aus der niedrigen Ester- und Acetylierungszahl ist zu schließen, daß das Öl nur geringe Mengen verseifbarer und alkoholischer Bestandteile enthält.

Aus einem zweiten Posten Kraut[2]) wurde nur 0,58 % Öl erhalten, das von dem ersten nicht unerheblich abwich. Es war bräunlichgelb und zeichnete sich durch einen stechenden Geruch aus, der bei dem früheren Öl sehr zurücktrat, dagegen kam das thujon- oder salbeiartige Aroma erst nach einiger Zeit zum Vorschein. Der Hauptunterschied lag jedoch in der veränderten Drehungsrichtung. Das neue Öl war rechts-, das frühere linksdrehend, auch enthielt das zweite erheblich mehr alkoholische Bestandteile. Alle diese Abweichungen finden vielleicht dadurch eine Erklärung, daß beim ersten Mal blühendes Kraut destilliert worden war, während beim zweiten Mal die Blüten noch wenig

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 100.

[2]) *Ibidem* Oktober 1909, 18.

entwickelt waren. Die Konstanten des neuen Öls waren folgende: $d_{15°}$ 0,8994, α_D + 14° 5′, $n_{D20°}$ 1,46684, S. Z. 4,6, E. Z. 35,0, E. Z. nach Actlg. 163,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

918. Öl von Artemisia annua.

Das von Schimmel & Co.[1]) aus dem selbstgebauten, grünen Kraut von *Artemisia annua* L. in einer Ausbeute von 0,29 % erhaltene Öl besitzt eine zitronengelbe Farbe und einen angenehmen, erfrischenden, entfernt an Basilicum erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,8912; α_D — 1° 18′; S. Z. 3,8; E. Z. 19,2; E. Z. nach Actlg. 44,5; das Öl löste sich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols; bei weiterem Alkoholzusatz traten infolge starker Paraffinabscheidung Opalescenz und Trübung ein.

919. Öl von Artemisia frigida.

F. Rabak[2]) hat das Kraut der in Süd-Dakota gesammelten, dort „Wild Sage" genannten *Artemisia frigida* Willd. destilliert. Es lieferte in frischem Zustand 0,41 % grünliches Öl von cineolartigem Geruch. $d_{22°}$ 0,927; α_D — 24° 48′; S. Z. 1,2; E. Z. 31,8; V. Z. 33,0. Das getrocknete Kraut gab bei der Destillation nur eine Ausbeute von 0,07 % Öl von dunklerer Farbe; $d_{22°}$ 0,930; S. Z. 4,7; E. Z. 40; V. Z. 44,7.

Später werden von demselben Autor[3]) noch drei weitere Öle beschrieben. d 0,927 bis 0,933; α_D — 23° 40′ bis — 25° 10′; S. Z. 1,2 bis 3,0; E. Z. 31,8 bis 45,0; E. Z. nach Actlg. 139 u. 143. Die Öle waren in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols klar löslich und rochen deutlich nach Cineol, das qualitativ durch die Phosphorsäurereaktion nachgewiesen wurde.

Das Öl, an dem Rabak[4]) eine chemische Untersuchung ausführte, war von derselben Herkunft wie die genannten, es war in einer Ausbeute von 0,26 % erhalten worden und zeigte folgende Konstanten: $d_{24°}$ 0,940, α_D — 24,2°, $n_{D24°}$ 1,4716, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,5, E. Z. 25, E. Z. nach Actlg. 139. Aus

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 86.

[2]) Pharm. Review **23** (1905), 128.

[3]) *Ibidem* **24** (1906), 324.

[4]) U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Plant Industry Bull. Nr. 235, S. 21.

dem Öl schieden sich beim Stehen 3 % l-Borneol (Smp. 203°; $[\alpha]_D - 32°$) aus. In freiem Zustand waren wahrscheinlich Caprylsäure und Önanthsäure, verestert Önanthsäure, Valeriansäure sowie Spuren Ameisensäure und Undecylsäure anwesend. Weitere Bestandteile des Öls sind 18 bis 20 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 110 bis 113°) und 8 bis 10 % l-Fenchon (Smp. des Oxims 164 bis 165°). Das Borneol ist im ganzen zu 43 % im Öl enthalten und zwar zu 35,6 % als freies Borneol und zu 6,8 % als Önanthsäureester.

920. Öl von Artemisia Ludoviciana.

Ebenfalls aus Süd-Dakota stammte das Kraut von *Artemisia Ludoviciana* Nutt., dessen Öl von F. Rabak[1]) dargestellt worden ist. Aus frischem Kraut wurden 0,38 % grünlichgelbes Öl von stark aromatischem Geruch erhalten; $d_{22°}$ 0,929; $\alpha_D - 16° 14'$; S. Z. 4; E. Z. 10. Drei weitere Öle hatten die Eigenschaften: d 0,929 bis 0,931, $\alpha_D - 13° 32'$ bis $- 17° 20'$, S. Z. 0 bis 4,3, E. Z. 10 bis 26, E. Z. nach Actlg. 116 (1 Bestimmung). Das Öl löste sich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols und gab mit Phosphorsäure die Cineolreaktion.

921. Öl von Artemisia caudata.

Wie bei den beiden vorhergehenden Ölen, war das Material zur Darstellung des Öls von *Artemisia caudata* Michx. von F. Rabak[1]) in Süd-Dakota gesammelt worden. Das frische Kraut gab bei der Destillation 0,24 % gelbes Öl von süßlichem Geruch, der auf die Anwesenheit von Methylchavicol oder Anethol schließen läßt. $d_{22°}$ 0,920; $\alpha_D - 12° 30'$; S. Z. 0; E. Z. 17,0. Die Konstanten von drei weiteren Ölen wurden später bestimmt[2]). d 0,8418 bis 0,920; α_D inaktiv bis $- 24° 20'$; S. Z. 0 bis 20; E. Z. 17 bis 73.

922. Öl von Artemisia biennis.

Aus dem beinahe verblühten und welken Kraut der in Nordamerika vorkommenden Composite *Artemisia biennis* Willd.

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 128.
[2]) *Ibidem* **24** (1906), 324.

destillierte F. Rabak[1]) in einer Ausbeute von 0,03 % ein dunkelbraunrot gefärbtes, süßlich riechendes und schmeckendes Öl von den Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,893, $[\alpha]_D + 4{,}39°$, $n_{D30°}$ 1,5181, S. Z. 0, E. Z. 16 = 5,6 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 60 = 17,28 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löste sich mit Trübung in 4 Vol. 95 %igen Alkohols u. m. Vielleicht enthält das Öl Methylchavicol.

923. Öl von Artemisia serrata.

Auch *Artemisia serrata* Nutt. ist in Nordamerika heimisch. Aus den frischen, blühenden Pflanzen erhielt Rabak[1]) 0,3 % eines rötlichbraunen, außerordentlich bitter schmeckenden Öls: $d_{25°}$ 0,913, $\alpha_D + 6{,}8°$, $n_{D30°}$ 1,4602, S. Z. 1,6, E. Z. 10 = 3,5 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 43 = 12,2 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$, löslich in ½ Vol. 80 %igen Alkohols. Wahrscheinlich enthält das Öl Thujon.

924. Öl von Artemisia variabilis.

Ein Öl, das aus dem blühenden Kraut von *Artemisia variabilis* Ten. in Reggio (Kal.) dargestellt worden war, ist von Schimmel & Co.[2]) untersucht worden. Es war von brauner Farbe und besaß einen an Petitgrainöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,9115; $\alpha_D - 9° 20'$. Freie Säure ist nur in unbedeutender Menge vorhanden (S. Z. 1,7) und ebenso sind sowohl Ester- wie Alkoholgehalt gering (E. Z. 15,5; E. Z. nach Actlg. 49,1). In Alkohol war das Öl nur unvollkommen löslich, selbst bei Anwendung von absolutem Alkohol wurde die anfangs klare Lösung nach Zusatz von 10 bis 12 Vol. trübe.

925. Öl von Artemisia cana.

Interessant durch seinen Gehalt an l-Campher ist ein Öl, das Th. Whittelsey[3]) in einer Ausbeute von 1,2 % aus den frischen Zweigen und Blättern einer *Artemisia*-Art, vielleicht *A. cana* Pursh., gewonnen hat. Die stark aromatisch riechende Pflanze, die im Westen Nordamerikas vorkommt, liefert ein Öl mit den

---

[1]) Midland Drugg. and pharm. Review **45** (1911), 283.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 79.
[3]) Wallach-Festschrift (Göttingen 1909, Vandenhoeck & Ruprecht) 668.

Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9405, α_D — 19,09°, $n_{D20°}$ 1,4702, S. Z. 4,1 bis 4,2, V. Z. 22,7 bis 23,9, V. Z. nach Actlg. 110,3 bis 111,8. Es wurde durch Destillation in drei Teile zerlegt: I. 185 bis 191°, II. 191 bis 197°, III. 197 bis 203°. Fraktion III bestand zum größten Teil aus l-Campher (Smp. 174 bis 175°; Smp. des Oxims 119 bis 120°). Der Campher scheidet sich schon aus dem ursprünglichen Öl beim Stehen in einer Kältemischung aus; er kommt zu wenigstens 44,5 % im Öl vor, wie durch die Bestimmung als Semicarbazon (Smp. 235 bis 236°) ermittelt wurde.

926. Öl von Artemisia lavandulaefolia.

Im Botanischen Institut in Buitenzorg ist das Öl einer im Tenggergebirge (Java) wild wachsenden Pflanze, die als *Artemisia lavandulaefolia* bezeichnet wurde[1]), untersucht worden. Nach einer späteren Mitteilung[2]) ist es jedoch zweifelhaft, ob das Öl wirklich von dieser Pflanze herrührt. $d_{26°}$ 0,924; α_D —7° 32′; beim Abkühlen wurde das Öl größtenteils fest. Der feste Körper, der sich auch auf Zusatz von Petroläther abscheidet, schmilzt bei 32,5 bis 33°, enthält eine Methoxylgruppe, nimmt drei Moleküle Brom auf und ist wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ zusammengesetzt. Als man die Substanz während einiger Stunden mit Kalilauge erhitzte, wurden zwei Moleküle Kaliumhydroxyd verbraucht. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein nach Amylacetat riechender Körper, vielleicht Methylheptenon, über. Mit Jod und Kalilauge gab das Destillat eine starke Jodoformreaktion. Nach dem Ansäuern destillierte n-Buttersäure über. Wahrscheinlich liegt in dem festen Körper der Methylester einer unbeständigen Säure vor.

927. Öl von Artemisia coerulescens.

Aus dem Kraut der an den Küsten des mittelländischen und zum Teil auch atlantischen Meeres vorkommenden Composite *Artemisia coerulescens* L., von der ihnen unter der Bezeichnung „*Erba Santa Maria*“ eine Probe aus Turin zugegangen war, haben Schimmel & Co.[3]) in einer Ausbeute von 0,24 % ein Öl erhalten,

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1907**, 66.

[2]) *Ibidem* **1910**, 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 103.

das im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Ysopöl hatte, aber gleichzeitig auch etwas an Ambra erinnerte. Bei Zimmertemperatur bildet es eine bräunliche, mit Kristallen durchsetzte, butterartige Masse, die erst zwischen 35 und 40° zu einer hellbraunen Flüssigkeit geschmolzen war. Von Konstanten wurden ermittelt: $d_{40°}$ 0,9179, α_D —5°50', S. Z. 11,3, E. Z. 42,0, unlöslich in 80 %igem Alkohol, löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols unter Abscheidung von fester Substanz. Die aus dem Öl isolierten Kristalle bildeten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol feine, weiße, geruchlose Nadeln, die bei 108° schmolzen; auf ihre chemische Natur hin sind sie noch nicht näher untersucht worden.

928. Pestwurzöl.

Die frische Wurzel der Pestwurz, *Petasites officinalis* Moench, gibt bei der Destillation etwa 0,1 % ätherisches Öl, das sich selbst in 10 Vol. 90 %igen Alkohols nicht klar löst. $d_{15°}$ 0,944; α_D + 2° 18'[1]).

929. Feuerkrautöl.

Erechthites hieracifolia Raf. ist eine in Nordamerika, von Canada bis nach Louisiana und Nebraska[2]) häufig auf niedergebrannten Waldstrecken wachsende Pflanze, die deshalb den Namen „Fireweed" oder Feuerkraut führt. Dieselbe Bezeichnung führen aber nicht weniger als sechs verschiedene wildwachsende Pflanzen, weshalb ein reines, aus *Erechthites* destilliertes Öl selten im Handel anzutreffen ist[3]).

Das ätherische Öl hat nach A. M. Todd[4]) das spez. Gewicht 0,845 bis 0,855, nach F. B. Power[5]) 0,838 bei 18,5°. Es ist rechts- oder linksdrehend, α_D —2 bis +2°[3]), nach Todd bis +4°.

Die Hauptmasse des Öls besteht nach F. Beilstein und E. Wiegand[6]) aus einem bei 175° siedenden Terpen vom spez.

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) A. Henkel, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. No. 219, S. 43.

[3]) L. F. Kebler u. G. R. Pancoast, Americ. Journ. Pharm. 75 (1903), 216.

[4]) *Ibidem* 59 (1887), 302.

[5]) Pharm. Rundsch. (New York) 5 (1887), 201.

[6]) Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

Gewicht 0,838 bei 18,5°, das ein Mol. Salzsäure absorbiert, ohne eine kristallinische Verbindung abzuscheiden. Das von 240 bis 310° Übergehende entspricht ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$.

Die oberhalb 190° siedenden Anteile sind nach Power lediglich als durch das Sieden entstandene Polymerisationsprodukte anzusehen.

930. Arnicablütenöl.

Herkunft. Die Blüten von *Arnica montana* L. geben bei der Destillation eine geringe Menge, nämlich nur 0,04 bis 0,07 % Öl.

Eigenschaften. Arnicablütenöl hat eine rötlichgelbe bis braune Farbe und einen starken, aromatischen Geruch und Geschmack. Bei mittlerer Temperatur bildet es gewöhnlich eine butterartige Masse, die bei etwa 20 bis 30° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt. $d_{30°}$ 0,8905 bis 0,9029; S. Z. 62,6 bis 127,3; E. Z. 22,7 bis 32,2.

In Alkohol ist das Öl sehr schlecht löslich, selbst mit absolutem Alkohol werden höchstens im Anfang klare Lösungen erhalten[1]).

Zusammensetzung. Das Öl selbst ist noch nicht untersucht worden. Im Petrolätherauszug der Blüten fand B. Börner[2]) Laurin- und Palmitinsäure, sowie Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Da diese drei Körper sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen sie auch in dem Öl enthalten sein und sind ohne Zweifel die Ursache für das Erstarren des Öls. Schimmel & Co. isolierten aus dem Öl eine Säure vom Smp. 61°.

Nach den Untersuchungen von Klobb, Garnier und Ehrwein[3]) ist in den Arnicablüten ein bei 62° schmelzendes Paraffin $C_{30}H_{62}$ enthalten, das jedenfalls auch einen Bestandteil des Öls bildet.

931. Arnicawurzelöl.

Herkunft und Eigenschaften. Arnicawurzelöl wird aus der frisch getrockneten Wurzel von *Arnica montana* L. in einer Ausbeute von 0,5 bis 1,5 % erhalten. Es ist anfangs von hellgelber

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 22.

[2]) Inaug.-Dissertation. Erlangen 1892.

[3]) Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

Farbe, wird im Alter dunkler, hat einen an Rettich erinnernden Geruch, und einen scharfen, aromatischen Geschmack. $d_{15°}$ 0,982 bis 1,00; α_D + 0°25' bis — 2°; $n_{D20°}$ 1,507 bis 1,508; S. Z. 4 bis 10; E. Z. 60 bis 100; löslich in 7 bis 12 Volumen 80 %igen Alkohols und in 0,5 bis 6 Volumen 90 %igen Alkohols, in beiden Fällen manchmal mit Trübung[1]).

Zusammensetzung. Das Arnicawurzelöl ist zuerst von G. F. Walz[2]) untersucht worden, der als Hauptbestandteil Capronsäurehexylester, $C_{12}H_{24}O_2$, und in den Destillationswässern Capron- und Caprylsäure gefunden zu haben glaubte. Zu ganz andern Resultaten gelangte O. Sigel[3]). Dieser wies im Destillationswasser Isobuttersäure nach; daneben war sehr wenig Ameisensäure sowie eine kleine Menge einer Säure vorhanden, deren Silbersalz bei der Analyse auf Angelicasäure oder Baldriansäure stimmende Zahlen gab.

Das Öl siedete unter Zersetzung von 214 bis 263° und hinterließ als Rückstand eine braune, harzige Masse.

Zur Untersuchung der einzelnen Bestandteile wurde das Öl mit alkoholischem Kali verseift. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure ein von 224 bis 225° siedendes Phenol vom spez. Gewicht 1,015 bei 12° abgeschieden, dessen Elementaranalyse zur Formel $C_8H_{10}O$ führte. Sigel erklärte deshalb den Körper für Phlorol (Äthylphenol), ohne jedoch weitere Beweise für diese Annahme beizubringen. Der Äthyläther dieses Phenols ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, dem spez. Gewicht 0,9323 bei 18° und dem Sdp. 215 bis 217°.

In der alkalischen Verseifungsflüssigkeit war außer diesem Phenol Isobuttersäure vorhanden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß im ursprünglichem Öl der Phlorolisobuttersäureester enthalten ist.

Das aus der alkoholischen Kalilösung mit Wasser abgeschiedene Öl siedete zwischen 224 und 245° und gab bei der Oxydation mit Chromsäure Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$. Beim Er-

1) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 22.

2) Neues Jahrbuch der Pharmacie **15** (1861), 329. — Arch. der Pharm. **158** (1861), 1. — Jahresber. d. Chem. **1861**, 752.

3) Liebigs Annalen **170** (1873), 345.

hitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde Methyljodid, Thymohydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie ein Phenol vom Sdp. 225 bis 226° und der Zusammensetzung eines Phlorols, $C_8H_{10}O$, erhalten. Man muß hieraus auf die Gegenwart von Thymohydrochinonmethyläther und Phlorolmethyläther im Arnicawurzelöl schließen.

Nach der Untersuchung von Sigel besteht das Arnicawurzelöl zum fünften Teil aus Isobuttersäurephlorylester, die übrigen vier Fünftel bilden der Methyläther des Thymohydrochinons sowie der in geringer Menge anwesende Methyläther eines Phlorols.

I. Kondakow[1]) isolierte aus dem Öl einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 176 bis 180°, einen festen Körper vom Smp. 69° und eine schwefelhaltige Verbindung. Die Anwesenheit der von Sigel[2]) aufgefundenen Bestandteile, Isobutyrylphlorol und Dimethylthymohydrochinon, konnte er bestätigen.

932. Eberwurzöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die Wurzel von *Carlina acaulis* L. (Eberwurz) gibt bei der Destillation[3]) 1,5 bis 2,1 % eines hell- bis dunkelbraunen Öls von narkotischem, etwas an *Foenum graecum* erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 1,032 bis 1,037; α_D —3° 30′ bis —7° 5′; $n_{D20°}$ 1,5567 bis 1,5696; S. Z. 2,5; E. Z. 4,3; E. Z. nach Actlg. 13,1 (je 1 Bestimmung); löslich in 4 Vol. 90 %igen Alkohols. Manchmal scheiden sich aus dem Öl in der Kälte kristallinische Blättchen[4]) von Palmitinsäure ab.

Zusammensetzung. Wie F. W. Semmler[5]) gezeigt hat, enthält das Carlinaöl 12 bis 15 % eines monocyclischen Sesquiterpens, das er Carlinen nannte. $d_{22,8°}$ 0,8733; n_D 1,492; Sdp. 250 bis 253° (760 mm); 139 bis 141° (20 mm).

Aus den hochsiedenden Anteilen des Öls schied sich Palmitinsäure (Smp. 62°) ab.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **79** (1909), 505.

[2]) Liebigs Annalen **170** (1873), 345.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 44.

[4]) H. Haensel, Apotheker Ztg. **17** (1907), 275.

[5]) Chem. Ztg. **13** (1889), 1158; Berl. Berichte **39** (1906), 726.

Den Hauptbestandteil des Eberwurzöls bildet das Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$ (Sdp. 167 bis 168° bei 20 mm; $d_{17^\circ}^{17^\circ}$ 1,066; n_D 1,586; $\alpha_D \pm 0$). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab das Oxyd große Mengen Benzoesäure, und die Reduktion mit Natrium und Alkohol führte zu der Tetrahydroverbindung $C_{13}H_{14}O$, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu γ-Phenylbuttersäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Smp. 52°) abgebaut wurde. In dem wegoxydierten Rest vermutete Semmler nach den Eigenschaften der Tetrahydroverbindung den Furanring. Der Körper $C_{13}H_{14}O$

```
                              HC — CH
                              ‖     ‖
C6H5·CH2·CH2·CH2·C     CH
                               \O/
```

hätte dann ein 1-Phenyl-3-α-furylpropan sein müssen. Eine daraufhin unternommene Synthese dieser Verbindung bestätigte die Vermutung und bewies die Identität beider Körper. Sie wurde durch Kondensation von Acetophenon und Furfurol mittels Kalilauge und darauffolgende Reduktion des Kondensationsprodukts ausgeführt:

```
                      HC — CH                              HC — CH
                      ‖     ‖                               ‖     ‖
C6H5·CO·CH3 + OHC·C     CH  →  C6H5·CO·CH = CH·C     CH  →
                       \O/                                  \O/

                             HC — CH                              HC — CH
                             ‖     ‖                               ‖     ‖
C6H5·CH(OH)·CH2·CH2·C     CH  →  C6H5·CH2·CH2·CH2·C     CH.
                              \O/                                  \O/
```

Wenn nun dem Tetrahydrocarlinaoxyd die letzte Formel zukommt, so wird die Konstitution des Carlinaoxyds durch eine der drei folgenden ausgedrückt:

```
            HC—CH                      HC—CH                       HC—CH
            ‖    ‖                      ‖    ‖                       ‖    ‖
C6H5·C:C:C—C   CH    C6H5·C≡C—C—C   CH    C6H5·C·C≡C·C   CH
     H   H    \/                   H2   \/              H2        \/
              O                          O                          O
```

Um zwischen den drei Formeln die Entscheidung zu treffen, versuchten F. W. Semmler und E. Ascher[1]) das Carlinaoxyd synthetisch herzustellen, was aber nicht gelang. Es konnte aber das Dihydrocarlinaoxyd gewonnen werden, dessen Eigenschaften in der Mitte zwischen denen des Carlinaoxyds und des Tetrahydrocarlinaoxyds liegen.

[1]) Berl. Berichte 42 (1909), 2355.

Durch den Nachweis, daß der Hauptbestandteil des Eberwurzöls aus einem Furanderivat besteht, ist die bisherige Annahme, daß das Furfurol der ätherischen Öle seine Entstehung der Zersetzung einer zu den Kohlehydraten gehörigen Verbindung verdanke, nach Semmler insofern einzuschränken, als auch ein Teil des Furfurols von Verbindungen der Art des Carlinaoxyds stammen kann.

Nach J. Gadamer und T. Amenomiya[1]) enthält das Öl eine Spur eines sich mit Eisenchlorid orange färbenden Phenols.

933. Klettenöl.

Arctium Lappa L. (Familie der *Compositae*), die große Klette, enthält sowohl in der Wurzel wie in den Blättern ätherisches Öl[2]). Das Öl der Wurzel ist in einer Ausbeute von 0,065 bis 0,176 % erhalten worden. Es erstarrt bei niederer Temperatur. $d_{22°}$ 0,8925; $d_{35°}$ 0,8808; $d_{25°}$ 0,9695; $\alpha_{D30°}+1,24°$; S. Z. 13,5 bis 109; V. Z. 109 bis 236,6. Der einzige nachgewiesene Bestandteil ist Palmitinsäure (Smp. 62°; Silbersalz).

Die trocknen Blätter gaben bei der Destillation 0,0285 % eines dunkelbraunen Öls. $d_{20°}$ 0,9562; α_D schwach rechts; S.Z. 76; V. Z. 91,5. Es scheint auch Palmitinsäure zu enthalten.

934. Costuswurzelöl.

Herkunft. Die in der Parfümerie verwendete, durch einen eigentümlichen Geruch ausgezeichnete Costuswurzel kommt von *Saussurea Lappa* Clarke (*Aplotaxis Lappa* Decaisne; *A. auriculata* DC.; *Aucklandia Costus* Falconer). Sie darf nicht mit der geruchlosen Wurzel der zu den Scitamineen gehörigen *Costus speciosus* Smith. verwechselt werden, die als Nahrungsmittel dient und die, wie Kartoffeln gekocht, gegessen wird[3]).

Saussurea Lappa, eine große, kräftige, krautige Pflanze, ist im nordwestlichen Teil des Himalayagebirges einheimisch und wächst dort in Höhen von 7000 bis 13000 Fuß. Die Wurzel kommt im Herbst zur vollen Entwicklung und wird im September und Oktober gesammelt. In Kaschmir sollen jährlich 2 Millionen

[1]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 44.
[2]) H. Haensel, Apotheker Ztg. **18** (1903), 744; **19** (1904), 557.
[3]) D. Hooper, The Agricultural Ledger **1906**, Nr. 2, S. 69.

Pfund der Wurzel geerntet werden. Sie werden hauptsächlich gebraucht, um die in Kaschmir hergestellten Schals vor Insekten zu schützen[1]). In enormen Quantitäten wird der Costus nach China exportiert, wo er als *„Putchuk"* zu Räucherungen Verwendung findet[2]). Bei der Destillation der Costuswurzel erhält man 0,3 bis 1 % ätherisches Öl, in einem Fall sind sogar 2,78 % festgestellt worden[3]).

Eigenschaften. Costuswurzelöl ist dickflüssig und von hellgelber bis brauner Farbe[4]). Der Geruch erinnert zuerst an Alant[5]), später kommt ein angenehm veilchenartiger Duft zum Vorschein. Das Öl aus alten Wurzeln ist manchmal mit einem unangenehmen Bocksgeruch behaftet. $d_{15°}$ 0,940 bis 1,009; $\alpha_D + 13$ bis $+26°$; S. Z. 8 bis 24; E. Z. 55 bis 110; V. Z. 67 bis 115; E. Z. nach Actlg. 105 bis 162; löslich in 90 %igem Alkohol zuerst klar, später, bei etwa 2 Vol. des Lösungsmittels, tritt Opalescenz bis Trübung (Paraffin) ein, die auch meist mit größeren Mengen 95 %igen Alkohols zu beobachten ist.

Zwei Öle aus Wurzeln, die aus Punjab stammten, waren bei gewöhnlicher Temperatur halbfest bis fest und mit Naphthalinkristallen (siehe unter Zusammensetzung) durchsetzt[6]).

Zusammensetzung. Das Öl ist von F. W. Semmler und J. Feldstein[7]) eingehend untersucht worden. Das Verhalten des Öls gegen Natronlauge ließ ein Lacton vermuten. Tatsächlich wurde auch in einer Fraktion vom Sdp. 200 bis 210° (11 mm) ($d_{21°}$ 1,0749; $\alpha_D + 38°$; n_D 1,53103) ein solches nachgewiesen, das zur Reinigung in die entsprechende Oxysäure übergeführt wurde, deren Methylester beim Kochen das Costuslacton genannte Lacton zurückbildete. Es ist nach der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zusammengesetzt und siedet bei 205 bis 211°

---

[1]) Sawer, Odorographia. 1892. Bd. I, S. 109.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. 1891. S. 481. — Guibourt, Histoire des drogues simples. 1869. Bd. 3, S. 25. — G. Watt, The commercial products of India. London 1908, S. 980.

[3]) D. Hooper, Board of scientific advice for India **1911** bis **1912**, 31.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 42.

[5]) Alantwurzel wurde schon im Altertum zur Verfälschung des Costus benutzt.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Berl. Berichte **47** (1914), 2433, 2687.

(13 mm): $d_{21°}$ 1,0891, $\alpha_D + 28°$, n_D 1,53043, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{20}O_2/\overline{_2}$ 65,91, gef. 65,85. Das Costuslacton ist bicyclisch und zweifach ungesättigt.

Eine Fraktion vom Sdp. 190 bis 200° (11 mm) ($d_{21°}$ 1,0501; $\alpha_D + 44°$; n_D 1,52703) enthielt eine doppelt ungesättigte bicyclische Säure $C_{15}H_{22}O_2$, die Costussäure, die nach dem Reinigen über ihr Silbersalz folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 200 bis 205° (11 mm), $d_{21°}$ 1,0508, $\alpha_D + 40°$, n_D 1,51912, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/\overline{_2}$ 67,85, gef. 67,73. Der Methylester siedete bei 170 bis 175° (11 mm).

Dieselbe Fraktion enthielt ein Lacton $C_{15}H_{22}O_2$, das die Autoren Dihydrocostuslacton nennen. Das Silbersalz der zugehörigen Oxysäure wurde in den Methylester übergeführt, der beim Destillieren im Vakuum das Dihydrocostuslacton zurücklieferte. Auf diese Weise gereinigt, zeigte es: Sdp. 210 bis 213° (19 mm), $d_{22°}$ 1,0776, $\alpha_D + 48°$, n_D 1,52289, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/\overline{\ }$ 66,31, gef. 66,31. Das Dihydrocostuslacton kann aus der Costussäure durch Erwärmen mit 33 %iger Schwefelsäure dargestellt werden. Bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff liefern das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton dasselbe Tetrahydrocostuslacton $C_{15}H_{24}O_2$ vom Sdp. 198 bis 202° (13 mm): $d_{21°}$ 1,0451, $\alpha_D + 33°$, n_D 1,50510, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O_2$ 66,71, gef. 66,99. Costuslacton, Dihydrocostuslacton und Costussäure stehen also zueinander in genetischem Zusammenhang, da sich erstens die Costussäure in das Dihydrocostuslacton, zweitens das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton in das obenerwähnte Tetrahydrocostuslacton überführen lassen. Sie gehören wahrscheinlich zu dem bicyclischen Terpentypus der Sesquiterpenklasse. Das Costuslacton ist ein Isomeres des Alantolactons.

Eine andre Fraktion (Sdp. 175 bis 190° bei 11 mm; $d_{21°}$ 1,0082; $\alpha_D + 33°$; n_D 1,51962) enthielt einen zweifach ungesättigten, bicyclischen, primären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, für den der Name Costol vorgeschlagen wird. Es reagiert leicht mit Phthalsäureanhydrid und siedet, aus der Phthalestersäure wiedergewonnen, bei 169 bis 171° (11 mm): $d_{21°}$ 0,9830, $\alpha_D + 13°$, n_D 1,52000, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O/\overline{_2}$ 67,67, gef. 67,9. Costol kann durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in einen Aldehyd übergeführt werden, der durch ein Semicarbazon vom Smp. 217

bis 218° gekennzeichnet ist. Der Aldehyd müßte theoretisch die Dichte von etwa 0,99 haben, in Wirklichkeit besitzt er aber das spez. Gewicht 0,9541 bei 22° (Sdp. 164 bis 165° bei 15 mm; $\alpha_D + 24°$; n_D 1,50645), sodaß bei der Oxydation eine Umlagerung stattgefunden haben muß. Mit Phosphortrichlorid lieferte Costol Costylchlorid, $C_{15}H_{23}Cl$, vom Sdp. 160 bis 165° bei 13 mm, aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Sesquiterpen Isocosten gewonnen wurde: Sdp. 130 bis 135° (12 mm), $d_{21°}$ 0,9062, $\alpha_D + 31°$, n_D 1,50246. Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/\overline{_2}$ 66,15, gef. 66,37. Das Isocosten scheint ein zweifach ungesättigtes Sesquiterpen vom Caryophyllentypus zu sein. Durch Reduktion des Costussäuremethylesters mit Natrium und Alkohol wurde Costol erhalten.

In einer bei 160 bis 175° (11 mm) siedenden Fraktion ($d_{21°}$ 0,9235; $\alpha_D + 14°$; n_D 1,49994) war ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{28}$ (?) vorhanden, dem der Name Aplotaxen gegeben wurde. Er siedete von 154 bis 156° (11 mm) und zeigte die niedrige Dichte 0,8604 (21°). Es war aber doch noch nicht möglich, ihn ganz frei von sauerstoffhaltigen Anteilen zu erhalten. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte er Dihydroaplotaxen, $C_{17}H_{30}$ (Sdp. 154 bis 157°; $d_{21°}$ 0,8177), das mit Wasserstoff und Platinmohr in Octohydroaplotaxen (Sdp. 159 bis 163° bei 11 mm; $d_{16°}^{21°}$ 0,7805) übergeführt wurde. Letzteres ist sicher identisch mit n-Heptadecan. Hieraus folgt, daß das Aplotaxen ein aliphatischer Kohlenwasserstoff ist mit normaler Kette, der vier doppelte Bindungen enthält, von denen sich zwei in konjugierter Stellung befinden.

Die bei der Fraktionierung des Costusöls erhaltenen Anteile vom Sdp. 100 bis 130° (11 mm) und 130 bis 150° (11 mm) enthielten zwei Sesquiterpene, die als α- und β-Costen bezeichnet wurden.

Das α-Costen siedet von 122 bis 126° (12 mm); $d_{21°}$ 0,9014; $\alpha_D - 12°$; n_D 1,49807; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/\overline{_2}$ 66,15, gef. 66,37. Bei der Hydratisierung nach Bertram und Walbaum bildete sich ein Alkohol vom Sdp. 150 bis 165° (14,5 mm).

Das β-Costen siedet von 144 bis 149° (18 mm); $d_{22°}$ 0,8728; $\alpha_D + 6°$; n_D 1,4905; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/\overline{_3}$ 67,86, gef. 67,65.

Schließlich wurde eine Fraktion vom Sdp. 60 bis 100° (11 mm) untersucht. Sie enthielt Phellandren (Bisnitrosit, Smp. 106 bis 108°), Camphen (Überführung in Isoborneol) und wahrscheinlich einen Terpenalkohol $C_{10}H_{16}O$.

Die prozentuale Zusammensetzung des Costusöls mag etwa folgende sein:

Ungefähr 0,4 % Camphen, 0,4 % Phellandren, 0,2 % Terpenalkohol, 6 % α-Costen, 6 % β-Costen, 20 % Aplotaxen, 7 % Costol, 15 % Dihydrocostuslacton, 11 % Costuslacton und 14 % Costussäure.

In zwei aus Punjab stammenden Ölmustern von halbfester und fester Beschaffenheit, die D. Hooper in Calcutta eingesandt hatte, wiesen Schimmel & Co. Naphthalin (Smp. 79°; Pikrinsäureverbindung, Smp. 149°) nach.

935. Löwenzahnwurzelöl.

Aus dem alkoholischen Extrakt der Löwenzahnwurzel von *Taraxacum officinale* Web. (Familie der *Compositae*) haben F. B. Power und H. Browning jun.[1]) Spuren eines dunkelgelben, flüchtigen Öls gewonnen, in dem Furfurol durch die Farbreaktion nachgewiesen wurde.

Öle unbekannter botanischer Herkunft.

---

936. Balanöl.

Ein „Balanöl"[2]) genanntes ätherisches Öl stammt, wie Schimmel & Co. mitteilen[3]), von einem kleinen Strauch mit grünen Blüten, von dem die eingeborenen Javaner gewisse Teile gegen Würmer bei Mensch und Tier benutzen; in manchen Gegenden soll die Pflanze auch in irgend einer Form als Nervenmittel verwendet werden. Das in einer Ausbeute von etwa 0,05 % gewonnene Öl ist von brauner Farbe; es erinnerte in seinem Geruch etwas an Pomeranzenöl und zeigte folgende Konstanten: d_{15° 0,9042, n_{D20° 1,47715, S. Z. 13,0, E. Z. 20,5, löslich in einem halben Volumen und mehr 90 %igen Alkohols; der dunklen Farbe wegen ließ sich die optische Drehungsrichtung

[1]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 2413.

[2]) Nach F. S. A. de Clercq (Nieuw plantkundig Woordenboek voor Nederlandsch Indië, Amsterdam 1909, S. 254) nennt der Javaner die Sterculiacee *Heritiera littoralis* Ait.: *Balang pasisir*.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 124.

nicht sicher feststellen, jedenfalls kann der Drehungswinkel aber nur sehr klein sein. Mit Natriumbisulfit reagierte das Öl unter Bildung einer festen Additionsverbindung, aus der sich eine im Geruch an Decylaldehyd erinnernde Verbindung isolieren ließ, deren Semicarbazon den Schmelzpunkt 152° hatte und die wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Aldehyde war.

937. Quipitaholzöl.

In Venezuela bezeichnet man als Quipitaholz ein ziemlich helles, sehr dichtes, aber nicht besonders hartes Holz, das in mehrere Meter langen Stücken von 5 bis 20 cm Durchmesser in den Handel kommt. Die dickeren Stämme haben eine dünne, weiße Außenrinde und sehen Birkenstämmen nicht unähnlich; die Rinde der jüngeren Stämme ist graubraun.

Bei der Destillation des geraspelten Holzes erhielten Schimmel & Co.[1]) 1 % eines hellgelben Öls, dessen Geruch an Terpentinöl erinnerte. Es hatte das spez. Gewicht 0,934 bei 15° und das Drehungsvermögen α_D —34° 31′. Die V. Z. des ursprünglichen Öls betrug 2,9, nach der Actlg. 40,2, woraus hervorgeht, daß neben ganz geringen Mengen von Estern auch alkoholische Bestandteile in dem Öl vorhanden sind.

938. Öl aus falschem Campherholz oder Hazamalangaholz.

Schimmel & Co.[2]) hatten im Jahre 1910 aus Madagaskar ein als „Faux camphrier" bezeichnetes Holz erhalten[2]), das bei der Destillation 2 % ätherisches Öl lieferte, in dem 75 % eines Aldehyds enthalten waren, der die rechtsdrehende Form des Perillaaldehyds (siehe S. 598) darstellte. Versuche, die botanische Abstammung des Holzes festzustellen, waren zunächst ohne Erfolg. Später gingen der Firma von demselben Holz noch von andern Seiten Proben zu. Im einen Falle führten sie die Bezeichnung „Bois de Cass", in andern „Hazamalangaholz". Als Heimat war auch hier Madagaskar angegeben, wo es als termitensicheres Baumaterial Verwendung findet. Als es dann gelang, weitere Pflanzenteile zu erhalten, ermittelte Dr. Giessler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, als Stamm-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 75.

[2]) *Ibidem* Oktober **1910**, 136.

pflanze die zur Familie der *Hernandiaceae* gehörige *Hernandia peltata* Meissn.

Eigenschaften[1]. Vier Stammholzproben lieferten zwischen 1,03 und 2,06 % Öl von folgender Beschaffenheit: $d_{15°}$ 0,958 bis 0,963, $\alpha_D + 83° 45'$ bis $+ 104° 12'$, $n_{D20°}$ 1,49695 bis 1,50111, löslich in 2,5 bis 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, in einem Falle mit geringer Opalescenz. Mit Natriumbisulfit reagierten die Aldehyde bei diesen und den übrigen Ölen nicht quantitativ, wohl aber mit neutralem Sulfit; auf diese Weise wurden zwischen 75 und 80 % Aldehyde ermittelt. Die an einem Öl bestimmte Säurezahl betrug 4,4, die Esterzahl 47,1.

Wurzelholz gab 0,5 % Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9667, $\alpha_D + 126° 15'$, $n_{D20°}$ 1,50383, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 92,5 %, löslich in 2,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Das aus den ganzen Früchten erhaltene Destillat (Ausbeute 0,5 %) verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9528, $\alpha_D + 50° 16'$, $n_{D20°}$ 1,49554, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 49 %. Es löste sich erst in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol genügten noch nicht 10 Vol. zur Lösung.

Wesentlich mehr Öl enthielten die mandelartigen Kerne, nämlich 1,38 %. $d_{15°}$ 1,0044; $\alpha_D + 87°$; $n_{D20°}$ 1,50614; S. Z. 7,3; E. Z. 110,4; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr Opalescenz. Der Aldehydgehalt war auch hier hoch, wurde aber aus Mangel an Material nicht bestimmt.

Alle diese Öle waren von blaß- bis dunkelgelber Farbe und rochen, mit Ausnahme des aus den ganzen Früchten erhaltenen Destillats, charakteristisch nach Perillaaldehyd.

Zusammensetzung. F. W. Semmler und B. Zaar[2], denen das Öl aus dem Holz von Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt war, haben gefunden, daß der im Öl enthaltene Aldehyd mit d-Perillaaldehyd identisch ist. Dies ging aus der Umwandlung in d-Limonen, sowie aus der Bildung des Oxims und der Perillasäure hervor. Der mit Natriumbisulfit isolierte d-Perillaaldehyd zeigte die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 104° (9 mm), $d_{18°}$ 0,965, $[\alpha]_D + 135,6°$, n_D 1,50803.

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 54.

[2] Berl. Berichte 44 (1911), 815.

Neben dem d-Perillaaldehyd enthält das Öl Myrtenal, einen Aldehyd, den F. W. Semmler und K. Bartelt[1]) durch Oxydation des Myrtenols dargestellt hatten, über dessen Vorkommen in einem ätherischen Öle aber bis dahin noch nichts bekannt war. Zur Isolierung des Myrtenals wurde das Öl mit neutralem Natriumsulfit geschüttelt. Aus der alkalisch gemachten Sulfitlösung wurde der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, wobei der Perillaaldehyd in Lösung bleibt. Das gereinigte Myrtenal hatte die Eigenschaften: Sdp. 89 bis 92° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9859, $[\alpha]_D + 13,6°$, n_D 1,50618. Das Semicarbazon schmolz bei 230°. Aus dem Myrtenaloxim (Sdp. 125 bis 128° bei 9 mm; $d_{21°}$ 1,0292; $[\alpha]_D + 42°$; n_D 1,53803) stellten die Autoren das Myrtenalnitril dar, das bei der Verseifung Myrtensäure lieferte: Smp. 54°, Sdp. 149 bis 152° (9 mm), $d_{22°}$ 1,0712, n_D 1,50618.

C·CHO; HC, CH; $(CH_3)_2C$; H_2C, CH_2; CH

Myrtenal.

C·CHO; HC, CH_2; H_2C, CH_2; CH; C; H_2C CH_3

Perillaaldehyd.

Das gemeinschaftliche Vorkommen des Perillaaldehyds und des Myrtenals in dem falschen Campherholzöl ist sehr interessant, da die beiden Aldehyde zueinander im selben Verhältnis stehen, wie Pinen zu Limonen.

Weitere Bestandteile des Öls sind: Cineol (Resorcinverbindung) und d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°).

939. Capeöl.

Die Firma Roure-Bertrand Fils[2]) hatte von der Elfenbeinküste Blätter erhalten, die dort *„Cape“* genannt werden und die bei der Destillation 0,28 % eines sehr leicht beweglichen, grünlich-

---

[1]) Berl. Berichte **44** (1911), 815. — Vgl. Bd. I, S. 409.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 43.

gelben Öls von außerordentlich starkem, angenehmem, anfangs an Patchouli erinnerndem Geruch lieferten. Seine Eigenschaften waren: $d_{15°}$ 0,977, $\alpha_D + 39° 38'$, S. Z. 0,7, V. Z. 109,2. Es löste sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trat leichte Trübung ein.

Später[1]) sind die Capeblätter von E. G. und A. Camus eingehend botanisch untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß die Blätter von einer noch unbekannten *Popowia*-Art *(Anonaceae)* stammen, welche die Autoren *P. Capea* nennen. Die *Popowia Capea* E. G. et A. Camus ist ein kriechender Strauch, der ausschließlich in den dichten Wäldern des östlichen Teils der Elfenbeinküste, in den Ländern Attié und Agnis und dort auch verhältnismäßig selten vorkommt. Merkwürdigerweise enthalten die Früchte gewöhnlich keine Samenkörner, weil sie fast immer durch Insektenstiche in Gallen umgewandelt werden. Von der *Popowia Capea* wird an der Elfenbeinküste nur in ziemlich beschränktem Umfang Gebrauch gemacht. Ein etwa 200 g wiegendes Päckchen der trockenen Blätter und Stengel kostet an Ort und Stelle 20 Cts., und dieser Preis erhöht sich noch wesentlich auf den Märkten, die außerhalb der Cape-Zone liegen. Die Verwendung des Rohmaterials besteht darin, daß die zunächst grob zerkleinerten trocknen Stengel und Blätter mit kaltem Wasser mazeriert werden. Der auf diese Weise gewonnene Auszug wird dann ohne weiteres als Zusatz zu Bädern benutzt.

Aus ca. 42 kg Blättern wurden 246 g (= 0,59 %) flüchtiges Öl gewonnen. Der bei weitem größere Teil (160 g) war schwerer, der Rest (86 g) leichter als Wasser. Die analytischen Merkmale des Gesamtöls, der leichten und der schweren Anteile sind folgende:

	Gesamtöl	Schweres Öl	Leichtes Öl
$d_{20°}$	1,0042	1,0081	0,9960
α_D	$+76° 56'$	$+90° 54'$	$+51° 26$
S. Z.	2,8	1,5	3,7
V. Z.	166,1	192,3	123,2
V. Z. nach Actlg.	239,9	248,3	218,4
Löslichkeit in 80 %igem Alk.	1 Vol., später Trübung	1 Vol., später sehr starke Trübung	1 Vol., später starke Trübung
Löslichkeit in 95 %igem Alk.	0,5 Vol., später geringe Opalescenz.	ab 3 Vol. deutliche Opalescenz.	0,5 Vol., später sehr leichte Trübung.

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1913**, 3.

Beim Acetylieren geht das Drehungsvermögen sehr sark zurück; beim Gesamtöl auf + 13° 48′, bei den schweren Anteilen auf + 18° 4′ und bei den leichten Anteilen auf + 5° 12′.

6 % des Öls vereinigen sich mit Bisulfit.

Aus den Verseifungslaugen wurde eine sehr dicke, ölige Flüssigkeit gewonnen, die deutlich nach Zimtalkohol roch, aber nicht kristallisierte.

940. Öl aus Paolo amarello.

Aus dem in Brasilien „*Paolo amarello*" genannten Holz unbekannter botanischer Herkunft destillierten Roure-Bertrand Fils[1]) ein fast farbloses Öl, das wie Linaloeöl roch. Die Ausbeute betrug 0,41 %. Die Eigenschaften waren folgende: $d_{15°}$ 0,8892, α_D — 5° 54′, V. Z. 22,9, Estergehalt 8 %, berechnet als Linalylacetat, E. Z. nach Actlg. 200,2. Es löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

941. Öl aus Terpentin-Amarello.

Ein aus Brasilien stammendes, dort als „*Terpentin-Amarello*" bezeichnetes Holz ist von Roure-Bertrand Fils[1]) destilliert worden. Das aus den Spänen in einer Ausbeute von 0,1347 % erhaltene Öl erinnerte im Geruch an Terpentinöl. α_D + 8° 32′; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol.

942. Gouftöl.

Durch Destillation einer auf den Hochebenen Algeriens wachsenden Pflanze ist ein hellgelbes, im Geruch an Terpentin und Mastix erinnerndes Öl, „Gouftöl", gewonnen und von P. Jeancard und C. Satie[2]) untersucht worden. $d_{9,5°}$ 0,8720; α_D — 15° 20′; S. Z. 1,12; E. Z. 14; E. Z. nach Actlg. 42. Der Siedepunkt lag um 170°; in den unter 170° siedenden Teilen schien α-Pinen enthalten zu sein; Schmelzpunkt des Nitrosochlorids 103°. Aus den höher siedenden Fraktionen wurden mit Phthalsäureanhydrid einige Tropfen eines nach Geraniol riechenden Alkohols isoliert.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 41.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 478.

943. Scheihöl.

Das von P. Jeancard und C. Satie[1]) beschriebene „Scheihöl" stammte, wie das vorhergehende, aus Algerien und war ebenfalls durch Destillation der ganzen Pflanze erhalten worden. Es war von braunroter Farbe und roch wermutähnlich. $d_{9,5°}$ 0,9540; S. Z. 8,4; E. Z. 66,5; E. Z. nach Actlg. 129,5. Dieses Öl enthielt etwa 15 % Phenole, unter denen der Dimethyläther des Pyrogallols (Smp. 51°; Benzoat, Smp. 107 bis 108°) als Hauptbestandteil aufgefunden wurde. Das von Phenolen befreite Öl destillierte zwischen 175° und 200° und schien Thujon (Oxim, Smp. 54°) und Thujylalkohol zu enthalten.

944. Maaliöl.

Im Jahre 1907 erhielten Schimmel & Co.[2]) von dem Kaiserlichen Gouverneur von Samoa unter der Bezeichnung „*Ma'ali*"-Harz[3]) einen elemiähnlichen Balsam, der bei der Destillation mit Wasserdampf 16 % eines hellgrünen, bei gewöhnlicher Temperatur fest werdenden Öls lieferte. Die Stammpflanze des auf Samoa „*Maali*" oder „*Mafoa*" genannten Baumes ist nach H. Thoms[4]) *Canarium samoense* Engl. (Familie der *Burseraceae*).

Maaliöl riecht schwach balsamisch, etwas an Teerosen erinnernd; seine Konstanten waren folgende: $\alpha_D + 7°15'$, V. Z. 3,3, E. Z. nach Actlg. 46,6, löslich in etwa 1 Vol. 90 %igen und in etwa 3 Vol. 80 %igen Alkohols. Es verflüssigte sich zwischen 65 und 80°. Die Acetylierungszahl fällt trotz des hohen Alkoholgehalts so niedrig aus, weil beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung eine Sesquiterpenbildung eintritt, von der weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird.

Aus der kristallinischen Paste ließ sich durch Absaugen eine farb- und geruchlose Kristallmasse gewinnen, die durch Kristallisation aus 70 %igem Alkohol oder aus Petroläther seidenglänzende, oft fingerlange Nadeln mit folgenden Eigenschaften gab. Smp. 105°; $[\alpha]_D + 18,333°$; Sdp. um 260°; E. Z.

[1]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 478.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 79.

[3]) Der Ma'alibalsam wird auf Samoa zum Steifen der Haare und zum Einbalsamieren der Leichname hoher Häuptlinge benutzt. O. Thiele, Über wirtschaftliche Verwertung ethnologischer Forschungen. Tübingen 1906, S. 36, Anm.

[4]) Notizbl. bot. Garten Berlin **27** (1901), 137; Apotheker Ztg. **16** (1901), 822.

nach Actlg. 16,0 (es entsteht ein Sesquiterpen), leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol und andern organischen Lösungsmitteln. Mit Phenylisocyanat entstand selbst nach langem Stehen kein Phenylurethan, auch mit Semicarbazid und Bisulfit erfolgte keine Reaktion, dagegen trat mit konzentrierter Ameisensäure schon in der Kälte Verflüssigung und Abscheidung eines Öls ein, wobei das Reaktionsgemisch infolge der Wasserabspaltung trübe wurde. Der fragliche Körper ist nach alledem ein Sesquiterpenalkohol, dem nach der Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ zukommt.

Aus diesem „Maalialkohol" entsteht beim Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit konzentrierter Ameisensäure, das zugehörige Maali-Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9190, $\alpha_D + 121° 20'$, $[\alpha]_D + 131,99°$, n_{D20° 1,52252, Mol.-Refr. 67,98, Sdp. 270,8 bis 271,0° (754 mm), löslich in etwa 9 und mehr Vol. 95 %igen Alkohols. Die Lösung des Sesquiterpens in Eisessig wird durch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure indigoblau gefärbt. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen gefunden.

Ein Nitrosochlorid oder Nitrosat sowie Anlagerungsprodukte von Chlor- oder Bromwasserstoff wurden nicht erhalten, auch war eine Hydratisierung nicht möglich.

Beim Erwärmen des Maalialkohols mit gesättigter wäßriger Bichromatlösung, die mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, schmilzt er zunächst und geht teilweise in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten in Form einer dunkelrotbraunen, kristallinischen Chromsäureverbindung[1]) aus. Man kann den Körper auch herstellen, wenn man etwa 5 g des Alkohols in ungefähr

---

[1]) Im Anschluß an den Maalialkohol haben Schimmel & Co. (*loc. cit.* 82, Anm.) eine Anzahl andrer Sesquiterpenalkohole auf ihr Verhalten gegen Chromsäure untersucht und in den meisten Fällen auch Verbindungen beobachtet. Doch sind diese häufig, z. B. beim Santalol, dicke Öle, oder aber so leicht in die Komponenten zersetzlich, daß sie im reinen Zustand nur von einigen wenigen Sesquiterpenalkoholen erhalten werden konnten. Patchoulialkohol lieferte mit Chromsäure ein Produkt in Form von rotbraunen Nadeln vom Smp. 52 bis 53°, der im Öl von Eucalyptus Globulus enthaltene Sesquiterpenalkohol vom Smp. 88,5° (siehe S. 266) gab orangerote Nadeln vom Smp. 78°, Ledumcampher gab ziegelrote Kristalle. Andre Alkohole dagegen, z. B. Kessoalkohol, kristallisierten selbst aus konzentrierteren Chromsäurelösungen unverändert wieder heraus.

50 ccm einer etwa 15%igen wäßrigen Lösung von reiner Chromsäure einträgt und unter langsamem Erwärmen und häufigem Schütteln digeriert. Wird diese Reaktionsmasse aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert, so liefert sie prächtige, purpurrote, lange, derbe Nadeln, bei schneller Kristallisation zarte, ziegelrote Nädelchen, die bei 111° schmelzen. Schimmel & Co. sprachen diese Verbindung als Additionsprodukt $(C_{15}H_{26}O)_2CrO_3$ an, nachdem aber später H. Wienhaus[1]) nachgewiesen hat, daß gewisse tertiäre Alkohole, wie z. B. Ledumcampher und Patchoulialkohol, Chromate der Formel $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$ bilden, dürfte auch die Verbindung des Maalialkohols diese Zusammensetzung besitzen.

945 u. 946. Shô-Gyū- und Yu-Juöl.

SHÔ-GYŪÖL.

In vielen Teilen Formosas kommt ein Baum vor, der, wie K. Nagai[2]) mitteilt, große Ähnlichkeit mit dem Campherbaum zeigt, sich von diesem aber sowohl in botanischer Hinsicht, als auch durch die Zusammensetzung des Öls unterscheidet. Die Eingeborenen nennen ihn *„Gu-Chiu"*; über die botanische Stellung ist noch nichts bekannt, man weiß nur, daß der Baum wahrscheinlich zur Familie der *Lauraceae* gehört. Der „Black camphor tree" scheint mit diesem Baum identisch zu sein. Solange man noch keine Blüten gesammelt und untersucht hat, wird es wohl nicht möglich sein, den botanischen Namen zu ermitteln. Die Blätter des Shô-Gyū-Baumes sind viel dicker und von dunklerer grüner Farbe als die Campherblätter. Da die beblätterten Zweige häufig so hoch hängen, daß man sie nur schwer erreichen kann, unterscheidet man die Bäume am leichtesten durch Abschaben einer kleinen Holzprobe, am besten der Wurzeln: durch den Geruch erkennt man dann sofort, ob man es mit dem Campher- oder dem Shô-Gyū-Baum zu tun hat. Das Öl wird aus dem Holz in einer Ausbeute von 1,3 bis 3% gewonnen (im Durch-

[1]) Berl. Berichte 47 (1914), 322.

[2]) Investigation of the Shô-Gyū and Yu-Ju Oils produced in Formosa. Monopoly Bureau, Government of Formosa. Taihoku 1914. Die etwa 50 Seiten starke Broschüre ist mit zahlreichen Abbildungen des Shô-Gyū- und Yu-Ju-Baumes und mit vielen Karten versehen, auf denen die Verbreitung dieser Bäume in den verschiedenen Gegenden Formosas eingezeichnet ist.

schnitt 2,5 %). Im ganzen würde eine Jahresproduktion von 600000 Kin leicht möglich sein. Das Öl hat die Eigenschaften: d 0,900 bis 1,031, α_D + 7,75 bis + 30°, n_D 1,4750 bis 1,51302, S. Z. 0,1 bis 0,96, E. Z. 0 bis 2,40, E. Z. nach Actlg. 46,6 bis 129,4, löslich in 1 bis 12,5 Vol. 80 %igen Alkohols. Von Bestandteilen wurden eine ganze Anzahl ermittelt.

Formaldehyd, gekennzeichnet durch die Riminische[1]) Reaktion.

Sabinen. Dieser Kohlenwasserstoff war in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° enthalten und wurde durch Oxydation zu Sabinensäure (Smp. 57°) und deren Überführung in Sabinaketon gekennzeichnet. α-Pinen und Camphen nachzuweisen, gelang nicht, wenigstens wurde kein Nitrosochlorid und kein festes Isoborneol erhalten.

Dipenten. Aus einer Fraktion vom Sdp. 174 bis 178° erhielt Nagai Dipententetrabromid vom Smp. 123 bis 124°.

Sowohl α- wie auch γ-Terpinen kommen in dem Shô-Gyū-Öl vor und wurden durch Oxydation zum Erythrit (γ-Terpinen) vom Smp. 236° und der i-α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure (α-Terpinen) vom Smp. 188 bis 189° charakterisiert.

Linalool einwandfrei nachzuweisen, war nicht möglich.

Die Anteile vom Sdp. 207 bis 213° enthielten Terpinenol-4, dessen Anwesenheit durch Überführung in Terpinenterpin und 1,2,4-Trioxyterpan sichergestellt wurde. Nach Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung bildete sich aus dem Trioxyterpan α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, die ihrerseits in saurer Lösung mit Hilfe von Kaliumpermanganat in ω-Dimethylacetonylaceton übergeführt wurde. Außerdem bildete das Trioxyterpan beim Kochen mit verdünnter Salzsäure p-Cymol und Carvenon. Ferner schmolzen das Nitrosochlorid bei 111 bis 112°, das Nitrolpiperidid bei 172 bis 174°, das Phenylurethan bei 71 bis 72° und das Naphthylurethan bei 105,5 bis 106,5°. Das Terpinenol ist in ziemlich großer Menge in dem Öl vorhanden.

Die Versuche, Campher und Terpineol nachzuweisen, blieben ohne Resultat. Dagegen war es möglich, das Vorkommen von Geraniol festzustellen. Dieser Alkohol ist in einer Fraktion vom Sdp. 97 bis 112° (8 mm) enthalten; Diphenylurethan, Smp. 80,5°.

---

[1]) Vgl. Chem. Zentralbl. 1898, I. 1152.

Auch Citronellol kommt in dem Öl vor; das Silbersalz des sauren Phthalats schmolz bei 125 bis 126°.

Safrol wurde durch Oxydation zu Piperonylsäure (Smp. 228°) und Eugenol durch Darstellung des Benzoyleugenols nach Schotten-Baumann (Smp. 69°) charakterisiert. Vielleicht ist auch Cadinen (Farbreaktion) in dem Öl anwesend.

YU-JUÖL.

Das Yu-Juöl beschreibt Nagai als ein Produkt, das große Ähnlichkeit mit dem Campheröl zeigt, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, daß es keinen festen Campher absetzt. Der Yu-Ju-Baum sieht dem Campherbaum so ähnlich, daß er nur durch den Geruch des Holzes von diesem zu unterscheiden ist. Welcher botanischen Art er angehört, ist nicht bekannt. Der Baum kommt im südlichen Teil Formosas vor und wird dort „Oil tree“ genannt und von den Eingeborenen mit *„Jû-chiu“* bezeichnet, was Ölbaum heißt. Eine Jahresproduktion von 50000 bis 60000 Kin wäre leicht möglich. Das Yu-Juöl hat dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Campheröl, nur dreht es schwächer. $d_{13°}$ 0,942 bis $d_{16°}$ 0,972; α_D + 18,88 bis + 29,85°; $n_{D19°}$ 1,47457 bis $n_{D20°}$ 1,47869. Es enthält folgende Bestandteile: Furfurol (Farbreaktion mit Anilinhydrochlorid und p-Toluidinacetat), d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°; Nitrolpiperidid, Smp. 117 bis 118°; Nitrosopinen, Smp. 131 bis 132°), Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 209°; Phenylurethan, Smp. 138°), β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), Cineol (Cineol-Jodol, Smp. 112°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°), α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 113°; Nitrolanilid, Smp. 155 bis 156°; Phenylurethan, Smp. 113°), Safrol (Sdp. 233°; $d_{18°}$ 1,106), Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69°) und Campher, der aus einer Fraktion vom Sdp. 110 bis 112° (17 mm) als feste Substanz abgeschieden wurde. Der Hauptbestandteil des Öls ist Cineol.

947. Yama-nikkeirindenöl.

Ein von Schimmel & Co.[1]) aus der aus Japan stammenden Yama-nikkeirinde (Wild Cinnamon bark; *Lauraceae*) gewonnenes ätherisches Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9245, α_D + 8° 34′,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 56.

$n_{D20°}$ 1,47779, S. Z. 0,6, E. Z. 14,8, lösl. in 1 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 1,77 bis 2,1 %.

Das hellgelbe Öl riecht stark nach Campher mit etwas ingwerartigem Beigeruch. Der größere Teil des Öls destillierte von 75 bis 95° (6 mm) und erstarrte in der Kälte zu einem Campherbrei, aus welchem der Campher abgesaugt und durch Sublimation gereinigt wurde; Smp. 175°. Mit Semicarbazid lieferte der Campher ein Semicarbazon vom Smp. 236°, dessen 25 %ige Lösung in Chloroform schwache optische Drehung zeigte, ± 0° 10′ bei 20 mm Rohrlänge. Der beim Beginn der Destillation von 40 bis 75° (6 mm) siedende Anteil des Öls scheint, nach dem Geruch zu urteilen, Terpene und Cymol zu enthalten.

948. Parthenoxylonöl.

Aus den Blättern einer von Borneo stammenden, unbekannten *Parthenoxylon*-Art *(Lauraceae)* ist in Buitenzorg[1]) ein flüchtiges Öl gewonnen worden von folgenden Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,893, α_D — 17° 4′. Das Öl enthielt Cineol (Cineoljodol, Smp. 110°).

949. Öl aus Sachguise.

„Sachguise“ ist ein Harz, das von manchen Bewohnern des Kaukasus nach den Mahlzeiten, ähnlich wie Mastix, gekaut wird, wodurch sie teils auf mechanischem, teils auf chemischem Wege eine Reinigung und Desinfektion der Zähne bewirken. Das von L. Tschugaeff und J. Surenjanz[2]) destillierte Harz war eine gelbliche, wohlriechende Substanz, die aus Tiflis stammte, wo sie zum Preise von etwa 2 Mark für 1 kg verkauft wird.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8 %. $d_{18°}$ 0,909; $[\alpha]_D$ + 36,4°. Die Hauptmasse des Öls siedete von 154 bis 158° und bestand zum größten Teil aus d-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°; Nitrosochlorid, Smp. 103°).

950. Sandelholzöl von Haiti.

Aus Sandelholz von Port au Prince haben Roure-Bertrand Fils[3]) in einer Ausbeute von 3,8 % ein Öl erhalten, das sehr zähflüssig und auch in seinen sonstigen Eigenschaften ganz

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 48.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 39 (1907), 1324; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1180.
[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1907, 15.

verschieden von dem gewöhnlichen Sandelöl war: $d_{15°}$ 0,9799, α_D + 47° 4′, Estergehalt (berechnet als $CH_3COOC_{15}H_{23}$) 0,4 %, Gesamtalkohol (berechnet als $C_{15}H_{24}O$) 44,1 %, löslich in 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Über den in dem Öl enthaltenen Sesquiterpenalkohol und über die botanische Abstammung des Holzes, das weißer und weniger hart ist als das ostindische Sandelholz, stellten Roure-Bertrand Fils weitere Mitteilungen in Aussicht.

Nachträge.

Familie: UMBELLIFERAE.

Zu 733. **Meisterwurzelöl**[1]).

Meisterwurzelöl ist neuerdings von F. Lange[2]) untersucht worden. Es war aus trockenen, aus Tirol stammenden Wurzeln von zweijährigen Pflanzen in einer Ausbeute von 1 % destilliert worden und hatte die Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,8627, $\alpha_{D20°}$ + 59,30°, S. Z. 0,8, V. Z. 17,9, E. Z. nach Actlg. 28,34. Neben freier Palmitinsäure enthielt das Öl in verestertem Zustande: Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isopropylidenessigsäure (β,β-Dimethylacrylsäure), Ameisensäure und Essigsäure. Ob die Isopropylidenessigsäure bereits im ursprünglichen Öl vorhanden war oder sich erst bei der Destillation gebildet hat, ist noch fraglich.

95 % des Öls bestanden aus Terpenen, von denen Dipenten (Smp. des Dichlorhydrats 50°), d-Limonen (Smp. des Nitrolbenzylamins 92 bis 93°), α-Pinen (Smp. des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°) und d-Phellandren (Smp. des Nitrits 103 bis 104°) nachgewiesen wurden. Ferner enthielt das Öl einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (?), dessen Phenylurethan bei 145 bis 146° schmolz. Schließlich stellte Lange in dem Öl noch die Anwesenheit eines Sesquiterpens, das ein Dichlorhydrat vom Smp. 157 bis 157,5° lieferte, fest.

Den von Wagner als Bestandteil des Öls angeführten Angelicaaldehyd hat Lange nicht gefunden.

[1]) Siehe S. 399.

[2]) Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univers. Berlin 8 (1911), 98.

Familie: ASCLEPIADACEAE.

951. Condurangorindenöl.

In einer ausführlichen Arbeit über die Chemie der Condurangorinde von *Marsdenia Condurango* Reichenbach fil. (Familie der *Asclepiadaceae*) beschreibt K. Kubler[1]) auch das durch Destillation des ätherischen Extrakts mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 0,3 % erhaltene ätherische Öl, das gelb gefärbt und von intensivem, nicht unangenehm aromatischem, etwas stechendem Geruch war. Sdp. 140° (?); $d_{18°}$ 0,9741; $[\alpha]_D + 6{,}724°$. Durch Behandeln mit 3 %iger Natronlauge konnten etwa 30 % eines neutralen, rein und angenehm aromatisch riechenden Anteils (Sdp. 225°; d 0,927; $[\alpha]_D + 19{,}56°$) und ein saurer Anteil isoliert werden, der kristallinisch erstarrte und aus einem Gemenge höherer Fettsäuren bestand.

Familie: VERBENACEAE.

952. Öl von Lippia scaberrima.

Die in der Oranjefluß-Kolonie, Südafrika, vorkommende, im Volksmunde „Beukess Boss" genannte Pflanze *Lippia scaberrima* Sonder (Familie der *Verbenaceae*) wurde von F. B. Power und F. Tutin[2]) einer eingehenden Untersuchung, bei der auch das ätherische Öl gewonnen wurde, unterworfen.

Das alkoholische Extrakt der Pflanze, deren Geruch an Lavendel und Salbei erinnerte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt in einer Ausbeute von 0,25 % der getrockneten Pflanze ein gelbbraunes ätherisches Öl, dessen Geruch dem der Pflanze ähnlich und deutlich campherartig war. Sdp. 220 bis 230°; $d_{15°}$ 0,9500; $\alpha_D + 7°36'$. Leicht löslich in 50 %igem Alkohol. Mit Eisenchlorid entstand eine hellbraune Färbung. Im Destillationswasser konnten Ameisensäure und Buttersäure in geringer Menge nachgewiesen werden.

---

[1]) Arch. der Pharm. **246** (1908), 658.

[2]) *Ibidem* **245** (1907), 337; Americ. Journ. Pharm. **79** (1907), 449.

Druckfehler und Berichtigungen.

Band I[1]):

Seite 132, Zeile 10 von u. statt dieses Jahrhunderts lies des vorigen Jahrhunderts.
„ 175, Anm. 11 statt 1449 lies 1749.
„ 295, Zeile 20 von o. statt Myrcenoltetrabromid lies Dihydromyrcentetrabromid.
„ 312, Anm. 2 statt 54 lies 52.
„ 320, „ 2 „ **366** (1907), 84 lies **357** (1907), 84.
„ 330, Zeile 3 von u. statt aktives lies inaktives.
„ 344, „ 1 „ u. „ 137° lies 157°.
„ 351, im Absatz 2 von o. muß es folgendermaßen lauten:
. . . . das Nitrosochlorid und das Nitrosat sich von einem andern Kohlenwasserstoff ableiten sollen als das Nitrosit. Es ist daher zweckmäßig, das Nitrosochlorid oder das Nitrosat sowie das Nitrosit darzustellen.
„ 363, Anm. 1 statt April **1910** lies April **1910**, 36.
„ 367, Zeile 10 von o. statt i-Valerianat lies Isovalerianat.
„ 400, „ 12 „ u. „ Δ^4-Terpinenol lies Δ^1-Terpinenol-4.
„ 415, „ 8 „ u. „ $[\alpha]_D$ 10,35° lies $[\alpha]_D - 10,35°$.
„ 428, „ 8 „ u. „ Na_2SO_4 lies Na_2SO_3.
„ 429, „ 5 „ u. „ 20 g Brenztraubensäure lies 12 g Brenztraubensäure.
„ 440, Anm. 2 statt Richter lies Reitter.
„ 447, Zeile 3 von u. statt 236° lies 263°.
„ 475, „ 9 „ o. „ Natronlauge lies Ätznatron.
„ 482, Anm. 2 statt 14958 lies 1959.
„ 507, Zeile 1 von u. statt Sdp. 144 bis 147° lies Sdp. 144 bis 147° (10 mm).
„ 509, „ 3 „ u. „ Das Vorkommen im Maticoöl ist noch zweifelhaft lies Das Vorkommen im Maticoöl ist ebenfalls beobachtet worden.
„ 520, Zeile 14 von u. statt $\cdot COCH_3 \cdot$ lies $\cdot OCH_3 \cdot$.
„ 521, „ 5 „ u. „ $CH_3OCOOC_6H_5$ lies $C_6H_5COOCH_3$.
„ 543, „ 10 „ o. „ 0,987 lies 0,897.
„ 544, „ 6 „ o. „ Zittwersamenöl lies Zitwerwurzelöl.
„ 591, „ 16 „ o. „ Die Verseifung führt man in einem lies Die Verseifung führt man mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge in einem . . . .

---

[1]) Vgl. auch Bd. I, S. 662.

Seite 615, Zeile 15 von u. statt Jodthymolverbindungen lies Jodverbindungen.
„ 616, „ 18 „ u. „ Natriumthiosulfatlösung lies Jodlösung.
„ 622, Anm. 1 statt XXIV, London 1893 lies XXXV, London 1895.
„ 625, Zeile 6 von o. statt 20,179 lies 20,149.
„ 630, Anm. 2 statt 99 lies 29.
„ 640, Zeile 26 von u. statt 16,91 lies 15,91.
„ 640, „ 22 „ u. „ 15,17 lies 14,17.
„ 640, „ 18 „ u. „ 14,38 lies 15,38.
„ 651, „ 16 „ o. „ 98,40 lies 99,40.
„ 655, „ 1 „ u. „ 56,19 lies 56,91.
„ 656, „ 11 „ o. „ 61,61 lies 51,61.
„ 657, „ 22 „ u. „ 74,23 lies 75,23.
„ 662, „ 10 „ o. „ 140 lies 146.

Band II[1]):

Seite 10, Zeile 12 von o. statt Dandathu lies Dundathu.
„ 51, „ 18 „ u. „ 30 lies 40.
„ 81, „ 9 „ o. „ 40,23° lies 40° 23'.
„ 97, „ 17 „ o. „ E. Kremers lies Wenzell.
„ 115, Anm. 2 statt $8 \times 8 \times 4$ lies $8 \times 4 \times 4$.
„ 427, Zeile 9 von u. statt beim Kochen unter Wasserabspaltung lies beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung.
„ 441, Zeile 11 von o. statt 1,531 lies $n_{D20°}$ 1,531.
„ 453, „ 6 „ o. „ 1,55 lies 1,055.
„ 535, „ 2 „ u. „ Benzylsenföl lies Butylsenföl.
„ 565, „ 14 „ o. „ C_5H_{10} lies C_8H_{10}.
„ 585, „ 13 „ o. „ 77,87 lies 73,4.
„ 586, „ 17 „ o. „ 572 lies 574.
„ 587, „ 19 „ o. „ 572 lies 574.
„ 588, „ 6 „ o. „ Alkoholen 75 % lies Terpenalkoholen 15 %.
„ 613, „ 3 „ o. „ 1,770 lies 1,1770.
„ 617, „ 2 „ o. „ $\alpha_{D20°}$ lies $n_{D20°}$.
„ 627, Anm. 4 statt 1908 lies 1900.
„ 632, Zeile 1 von o. statt 8980 lies 0,8980.
„ 634, „ 14 „ u. „ $n_{D15,5°}$ lies $n_{D18,5°}$.
„ 651, „ 15 „ o. „ gewöhnlicher Temperatur lies gewöhnlichem Druck.

Band III:

Seite 179, Anm. 6 muß lauten: Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, zweite Serie, Suppl. III. **1910**, 947.
„ 391, Zeile 9 von u. statt Angelcia lies Angelica.

---

[1]) Vgl. auch Bd. II, S. 675.

Band II: Seite 359, Zeile 16 von o. statt guten lies besonders guten.

Nach den natürlichen Familien geordnetes Verzeichnis der Pflanzen[1]), aus denen ätherische Öle gewonnen werden.

Abteilung: **Chlorophyceae.**

Familie: *Chroolepidaceae.*
Trentepohlia Jolithus.

Abteilung: **Eumycetes.**

Familie: *Polyporaceae.*
Trametes suaveolens.
Boletus edulis.

Familie: *Agaricaceae.*
Amanita muscaria.

Familie: *Parmeliaceae.*
Evernia prunastri.
Cetraria islandica.

Abteilung: **Embryophyta asiphonogama.**

Familie: *Jungermanniaceae.*
Mastigobryum trilobatum.
Leioscyphus Taylori.
Madotheca laevigata.
Alicularia scalaris.

Familie: *Polypodiaceae.*
Nephrodium filix mas.
Polypodium phymatodes.

Familie: *Marattiaceae.*
Angiopteris evecta.

Abteilung: **Embryophyta siphonogama (Phanerogamen).**

Unterabteilung: **Gymnospermae.**

Familie: *Taxaceae.*
Pherosphaera Fitzgeraldi.
Dacrydium Franklinii.
Phyllocladus rhomboidalis.

Familie: *Pinaceae.*
Agathis australis, A. alba, A. robusta.
Araucaria Cunninghamii, A. brasiliana.
Pinus palustris, P. heterophylla, P. echinata, P. Taeda, P. Pinaster, P. Laricio, P. halepensis, P. silvestris, P. Abies, P. Cembra, P. taurica, P. longifolia, P. excelsa,

[1]) Nach A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien. 5. Auflage. Berlin 1907.

P. Khasya, P. Mercusii, P. Thunbergii, P. insularis, P. ponderosa, P. resinosa, P. Murrayana, P. serotina, P. Sabiniana, P. Jeffreyi, P. montana, P. Strobus, P. rigida, P. resinosa, P. excelsa.

Picea excelsa, P. alba, P. nigra, P. Mariana, P. canadensis, P. rubens, P. Engelmanni.

Abies alba, A. cephalonica, A. sibirica, A. sachalinensis, A. balsamea, A. Fraseri, A. canadensis, A. concolor, A. nobilis, A. amabilis, A. concolor var. *Lowiana.*

Larix decidua, L. sibirica, L. dahurica, L. pendula.

Pseudotsuga Douglasii.

Cedrus Libani, C. atlantica.

Sequoia gigantea.

Athrotaxis selaginoides.

Cryptomeria japonica.

Taxodium mexicanum, T. distichum.

Actinostrobus pyramidalis.

Callitris quadrivalvis, C. robusta, C. verrucosa, C. propinqua, C. glauca, C. arenosa, C. intratropica, C. gracilis, C. calcarata, C. rhomboidea, C. Tasmanica, C. Drummondii, C. Muelleri, C. oblonga, C. Macleayana.

Thuja occidentalis, Th. orientalis, Th. plicata.

Cupressus sempervirens, C. Lambertiana, C. lusitanica.

Chamaecyparis obtusa, C. Lawsoniana.

Juniperus communis, J. Oxycedrus, J. virginiana, J. chinensis, J. procera, J. Sabina, J. phoenicea, J. thurifera.

Unterabteilung: **Angiospermae**.

Klasse: **Monocotyledoneae.**

Familie: *Pandanaceae.*

Pandanus odoratissimus.

Familie: *Gramineae.*

Cymbopogon Martini var. *Motia, C. Martini* var. *Sofia, C. flexuosus, C. citratus, C. pendulus, C. Nardus, C. Nardus* var. *Linnaei, C. Nardus* var. *confertiflorus, C. Nardus lenabatu, C. Winterianus, C. Schoenanthus, C. polyneuros, C. coloratus, C. caesius, C. sennaarensis.*

Andropogon odoratus, A. Schoenanthus subsp. *nervatus, A. intermedius.*

Vetiveria zizanioides.

Familie: *Palmae.*

Sabal serrulata.

Cocos nucifera.

Familie: *Araceae.*

Acorus Calamus.

Familie: *Liliaceae.*

Sabadilla officinalis.

Aloe vulgaris.

Xanthorrhoea hastilis, X. australis.

Allium sativum, A. Cepa, A. ursinum.

Hyacinthus orientalis.

Asparagus officinalis.

Convallaria majalis.

Familie: *Amaryllidaceae.*

Buphane disticha.

Polianthes tuberosa.

Familie: *Iridaceae.*

Crocus sativus.

Iris germanica, I. pallida, I. florentina, I. versicolor.

Familie: *Zingiberaceae.*

Curcuma longa, C. Zedoaria.

Hedychium coronarium L. var. *maximum.*

Kaempferia rotunda, K. Galanga.

Alpinia officinarum, A. Galanga, A. malaccensis, A. nutans.

Zingiber officinale.
Gastrochilus pandurata.
Elettaria Cardamomum var. α *minor*, *E. Cardamomum* var. β.
Amomum Cardamomum, A. Mala, A. Melegueta, A. aromaticum, A. Korarima.
Aframomum angustifolium, A. Daniellii, A. Hanburyi.

Familie: *Orchidaceae.*

Orchis militaris.
Vanilla planifolia.

Klasse: **Dicotyledoneae.**

Familie: *Piperaceae.*

Piper nigrum, P. officinarum, P. longum, P. ovatum, P. Clusii, P. Cubeba, P. Lowong, P. Volkensii, P. angustifolium, P. angustifolium var. *Ossanum, P. camphoricum, P. lineatum, P. acutifolium* var. *subverbascifolium, P. camphoriferum, P. Betle, P. Famechoni.*
Artanthe geniculata.
Potomorphe umbellata.
Ottonia Anisum.

Familie: *Salicaceae.*

Populus nigra.

Familie: *Myricaceae.*

Myrica Gale, M. cerifera, M. asplenifolia.

Familie: *Juglandaceae.*

Juglans regia.

Familie: *Betulaceae.*

Betula lenta, B. alba.
Corylus Avellana.

Familie: *Ulmaceae.*

Celtis reticulosa.

Familie: *Moraceae.*

Humulus Lupulus.
Cannabis sativa.

Familie: *Urticaceae.*

Pilea species.

Familie: *Santalaceae.*

Santalum album, S. austro-caledonicum, S. Yasi.
Fusanus spicatus, F. acuminatus.
Osyris tenuifolia.

Familie: *Aristolochiaceae.*

Asarum europaeum, A. canadense, A. arifolium, A. Blumei.
Aristolochia Serpentaria, A. reticulata, A. Clematitis, A. Sellowiana, A. macroura.

Familie: *Polygonaceae.*

Rheum Rhaponticum.
Polygonum Persicaria.

Familie: *Chenopodiaceae.*

Chenopodium ambrosioides var. *anthelminticum, C. ambrosioides.*
Camphorosma monspeliaca.

Familie: *Caryophyllaceae.*

Herniaria glabra.

Familie: *Ranunculaceae.*

Paeonia Moutan.
Nigella sativa, N. damascena.
Ranunculus Ficaria.

Familie: *Menispermaceae.*

Jatrorrhiza palmata.

Familie: *Magnoliaceae.*

Magnolia glauca, M. Kobus.
Michelia Champaca, M. longifolia.
Illicium verum, I. religiosum.
Drimys Winteri.

Familie: *Anonaceae.*

Cananga odorata.
Monodora Myristica, M. grandiflora.
Popowia Capea.

Familie: *Myristicaceae.*

Myristica fragrans.

Familie: *Monimiaceae.*

Peumus Boldus.
Laurelia aromatica.
Atherosperma moschatum.
Citrosma oligandra, C. cujabana, C. Apiosyce.

Familie: *Lauraceae.*

Cinnamomum zeylanicum, C. Cassia, C. Loureirii, C. Kiamis, C. Culilawan, C. Wightii, C. Oliveri, C. pedatinervium, C. Tamala, C. mindanaense, C. Parthenoxylon, C. glanduliferum, C. Mercadoi, C. pedunculatum, C. Sintok, C. iners, C. Camphora, C. Camphora × C. glanduliferum.
Persea gratissima, P. pubescens.
Ocotea caudata, O. usambarensis, O. species.
Umbellularia californica.
Nectandra Puchury-major, N. Puchury-minor, N. Caparrapi.
Dicypellium caryophyllatum.
Massoia aromatica.
Sassafras officinale.
Litsea odorifera.
Tetranthera polyantha var. *citrata.*
Cryptocaria moschata, C. pretiosa.
Lindera sericea.
Benzoin odoriferum.
Laurus nobilis.
Parthenoxylon species.

Familie: *Hernandiaceae.*

Hernandia peltata.

Familie: *Papaveraceae.*

Chelidonium majus.

Familie: *Cruciferae.*

Lepidium ruderale, L. sativum, L. campestre, L. latifolium.
Thlaspi arvense.
Cochlearia officinalis, C. Armoracia.
Alliaria officinalis.
Eruca sativa.
Brassica nigra, B. juncea, B. Napus, B. Rapa var. *rapifera.*
Sinapis alba.
Raphanus sativus.
Barbaraea praecox.
Nasturtium officinale.
Cardamine amara.
Erysimum Perofskianum, E. arkansanum.
Cheiranthus Cheiri.

Familie: *Resedaceae.*

Reseda odorata.

Familie: *Saxifragaceae.*

Ribes nigrum.

Familie: *Pittosporaceae.*

Pittosporum undulatum, P. resiniferum, P. pentandrum.

Familie: *Hamamelidaceae.*

Liquidambar orientale, L. styracifluum, L. species.
Altingia excelsa.
Hamamelis virginiana.

Familie: *Rosaceae.*

Spiraea Ulmaria, S. Filipendula, S. palmata, S. kamtschatica, S. digitata, S. Aruncus.
Pirus Malus.
Prunus Persica, P. Cerasus, P. domestica, P. Padus, P. spinosa, P. Laurocerasus, P. virginiana, P. sphaerocarpa, P. Amygdalus.
Sorbus Aucuparia.
Rubus Idaeus.
Geum urbanum.
Rosa damascena, R. alba, R. centifolia.

Familie: *Leguminosae.*

Acacia Farnesiana, A. Cavenia, A. dealbata.
Copaifera officinalis, C. guyanensis, C. coriacea, C. Langsdorffii, C. confertiflora, C. oblongifolia, C. rigida, C. paupera, C. Guibourtiana, C. Demeusii.
Oxystigma Mannii.
Scorodophloeus Zenkeri.
Kingiodendron pinnatum.
Prioria copaifera.
Sindora Wallichii.
Trachylobium verrucosum.
Hymenaea Courbaril.
Caesalpinia Sappan.
Myroxylon Balsamum var. *α genuinum, M. Balsamum* var. *β Pereirae, M. Balsamum* var. *γ punctatum, M. peruiferum.*
Myrocarpus fastigiatus, M. frondosus.
Cyclopia genistoides.
Genista tinctoria, G. tridentata.
Spartium scoparium.
Ononis spinosa.
Trigonella Foenum-graecum.
Melilotus officinalis.
Trifolium incarnatum, T. pratense.
Psoralea bituminosa.
Amorpha fruticosa.
Indigofera galegoides.
Robinia Pseudacacia.
Glycyrrhiza glabra.
Dalbergia Cumingiana.

Familie: *Geraniaceae.*

Pelargonium odoratissimum, P. capitatum, P. roseum, P. graveolens.

Familie: *Tropaeolaceae.*

Tropaeolum majus.

Familie: *Erythroxylaceae.*

Erythroxylon Coca var. *Spruceanum, E. monogynum.*

Familie: *Zygophyllaceae.*

Bulnesia Sarmienti.
Guajacum officinale.

Familie: *Rutaceae.*

Xanthoxylum piperitum, X. alatum, X. Hamiltonianum, X. ochroxylum, X. acanthopodium, X. Aubertia, X. Peckoltianum.
Fagara xanthoxyloides, F. octandra, F. species.
Evodia simplex, E. hortensis.
Pelea madagascarica.
Ruta graveolens, R. montana, R. bracteosa.
Boronia polygalifolia.
Barosma betulina, B. crenulata, B. serratifolia, B. pulchella, B. venusta.
Diosma succulenta var. *Bergiana.*
Empleurum serrulatum.
Pilocarpus Jaborandi, P. racemosus.
Cusparia trifoliata.
Casimiroa edulis.
Toddalia aculeata.
Acronychia laurifolia.
Hortia arborea.
Clausena Anisum-olens, C. Willdenowii.
Murraya Koenigii.
Aegle Marmelos.
Citrus medica subspec. *Limonum, C. medica* var. *vulgaris, C. medica* var. *gibocarpa, C. medica* var. *acida, C. Aurantium, C. Aurantium* subspec. *amara, C. Aurantium* subspec. *Bergamia, C. Limetta, C. madurensis, C. decumana, C. hystrix, C. trifoliata, C. reticulata.*
Amyris balsamifera, A. elemifera.

Familie: *Burseraceae.*

Commiphora species, *C. Opobalsamum.*
Opopanax Chironium.
Boswellia Carterii.

Bursera Delpechiana, B. Aloexylon.
Protium Carana.
Icica heptaphylla.
Canarium luzonicum, C. villosum, C. Schweinfurthii, C. paniculatum, C. microcarpum, C. eupteron, C. samoense.
Dacryodes hexandra.

Familie: *Meliaceae.*

Cedrela odorata, C. brasiliensis, C. Velloziana.

Familie: *Polygalaceae.*

Polygala Senega, P. variabilis β albiflora, P. oleifera, P. javana, P. vulgaris, P. calcarea, P. depressa.

Familie: *Euphorbiaceae.*

Croton Eluteria, C. Cascarilla, C. gratissimus.
Cathetus fasciculata.
Excoecaria Agallocha.
Stillingia sylvatica.
Euphorbia pilulifera.

Familie: *Anacardiaceae.*

Pistacia Lentiscus, P. Terebinthus, P. Terebinthus var. *palaestina.*
Schinus Molle.
Rhus Cotinus, R. aromatica.

Familie: *Aquifoliaceae.*

Ilex paraguariensis.

Familie: *Celastraceae.*

Evonymus atropurpureus.

Familie: *Sapindaceae.*

Serjania serrata, S. piscatoria.

Familie: *Vitaceae.*

Vitis vinifera.

Familie: *Gonystilaceae.*

Gonystilus Miquelianus.

Familie: *Tiliaceae.*

Tilia cordata, T. platyphyllos.

Familie: *Malvaceae.*

Althaea officinalis.
Abelmoschus moschatus.

Familie: *Sterculiaceae.*

Theobroma Cacao.

Familie: *Theaceae.*

Thea chinensis, Th. Sasangua.

Familie: *Guttiferae.*

Hypericum perforatum.

Familie: *Dipterocarpaceae.*

Dryobalanops aromatica.
Dipterocarpus alatus, D. laevis, D. turbinatus, D. Griffithii, D. incanus, D. obtusifolius, D. pilosus, D. tuberculatus, D. grandifluus, D. vernicifluus, D. anisoptera vidaliana, D. Hasseltii, D. trinervis.
Shorea Wiesneri.

Familie: *Cistaceae.*

Cistus creticus, C. ladaniferus, C. monspeliensis, C. salvifolius.

Familie: *Winteranaceae (Canellaceae).*

Canella alba.
Warburgia Stuhlmannii.

Familie: *Violaceae.*

Viola odorata, V. tricolor.

Familie: *Turneraceae.*

Turnera diffusa, T. diffusa var. *aphrodisiaca.*

Familie: *Caricaceae.*

Carica Papaya.

Familie: *Thymelaceae.*

Aquilaria malaccensis.

Familie: *Lythraceae.*

Lawsonia inermis.

Familie: *Myrtaceae.*

Myrtus communis, M. Pseudocaryophyllus.
Psidium Guayava.
Pimenta officinalis, P. acris.
Campomanesia reticulata.
Calyptranthes paniculata.
Eugenia caryophyllata, E. Cheken, E. Jambolana, E. apiculata, E. occlusa, E. uniflora.
Backhousia citriodora.
Eucalyptus tessellaris, E. trachyphloia, E. corymbosa, E. intermedia, E. eximia, E. botryoides, E. robusta, E. saligna var. *pallidivalvis, E. nova-anglica, E. umbra, E. dextropinea, E. Wilkinsoniana, E. laevopinea, E. calophylla, E. carnea, E. diversicolor, E. acaciaeformis, E. occidentalis, E. redunca, E. Baeuerleni, E. propinqua, E. affinis, E. paludosa, E. lactea, E. rubida, E. intertexta, E. maculata, E. microcorys, E. hemilampra, E. quadrangulata, E. conica, E. Bosistoana, E. eugenioides, E. paniculata, E. Seeana, E. acervula, E. resinifera, E. polyanthema, E. Behriana, E. Rossii, E. pendula, E. dealbata, E. tereticornis* var. *linearis, E. rostrata* var. *borealis, E. maculosa, E. camphora, E. punctata, E. squamosa, E. Bridgesiana, E. goniocalyx, E. bicolor, E. viminalis* var. a., *E. populifolia, E. longifolia, E. Maideni, E. Globulus, E. pulverulenta, E. cinerea, E. Stuartiana, E. Stuartiana* var. *cordata, E. Morrisii, E. Smithii, E. sideroxylon, E. salmonophloia, E. cordata, E. Muelleri, E. Perriniana, E. unialata, E. urnigera, E. vernicosa, E. Rodwayi, E. Cambagei, E. polybractea, E. dumosa, E. oleosa, E. cneorifolia, E. stricta, E. melliodora, E. ovalifolia* var. *lanceolata, E. Risdoni, E. Gunnii, E. linearis, E. tereticornis, E. punctata* var. *didyma, E. gracilis, E. viridis, E. Woollsiana, E. albens, E. hemiphloia, E. Rudderi, E. viminalis, E. rostrata, E. ovalifolia, E. Dawsoni, E. angophoroides, E. fastigata, E. macrorhyncha, E. capitellata, E. nigra, E. pilularis, E. Planchoniana, E. acmenoides, E. fraxinoides, E. Fletcheri, E. microtheca, E. haemastoma, E. sideroxylon* var. *pallens, E. crebra, E. siderophloia, E. melanophloia, E. phlebophylla, E. regnans, E. piperita, E. amygdalina, E. vitrea, E. Luehmanniana, E. campanulata, E. coriacea, E. Sieberiana, E. oreades, E. dives, E. radiata, E. Delegatensis, E. obliqua, E. gomphocephala, E. Andrewsi, E. taeniola, E. stellulata, E. Macarthuri, E. aggregata, E. virgata, E. patentinervis, E. apiculata, E. citriodora, E. marginata, E. salubris, E. Staigeriana, E. Thozetiana, E. odorata, E. Baileyana, E. Loxophleba.*
Angophora lanceolata.
Leptospermum scoparium, L. Liversidgei.
Melaleuca Leucadendron, M. minor, M. viridiflora, M. acuminata, M. bracteata, M. decussata, M. ericifolia, M. genistifolia, M. gibbosa, M. Leucadendron var. *lancifolia, M. linariifolia, M. nodosa, M. pauciflora, M. squarrosa, M. trichostachya, M. thymifolia, M. uncinata, M. Wilsonii.*
Baeckea frutescens.
Darwinia fascicularis, D. taxifolia.

Familie: *Araliaceae.*

Aralia nudicaulis.

Familie: *Umbelliferae.*

Laretia acaulis.
Eryngium campestre, E. foetidum.
Anthriscus Cerefolium.
Osmorhiza longistylis.
Coriandrum sativum.
Conium maculatum.
Bupleurum fruticosum.
Cuminum Cyminum.
Apium graveolens.
Petroselinum sativum.
Cicuta virosa, C. maculata.
Carum Carvi, C. Ajowan, C. gracile.
Pimpinella Anisum, P. saxifraga.
Sium cicutaefolium.
Seseli Bocconi.
Chrithmum maritimum.
Foeniculum vulgare, F. dulce, F. Panmorium, F. piperitum.
Oenanthe Phellandrium, Oe. crocata.
Aethusa Cynapium.
Meum athamanticum.
Silaus pratensis.
Levisticum officinale.
Archangelica officinalis.
Angelica refracta.
Pseudocymopterus anisatus.
Ferula alliacea, F. foetida, F. galbaniflua, F. rubricaulis, F. Schaïr, F. communis var. *brevifolia, F. marmarica, F. Szovitsiana, F. Sumbul.*
Dorema Ammoniacum.
Peucedanum officinale, P. grande, P. Oreoselinum, P. Ostruthium.
Anethum graveolens, A. Sowa.
Pastinaca sativa.
Heracleum Sphondylium, H. giganteum.
Daucus Carota.
Laserpitium species.

Familie: *Pirolaceae.*

Monotropa Hypopitys.

Familie: *Ericaceae.*

Ledum palustre.
Rhododendron species.
Gaultheria procumbens, G. punctata, G. leucocarpa.

Familie: *Primulaceae.*

Primula veris, P. officinalis, P. Kewensis, P. species.

Familie: *Oleaceae.*

Olea europaea.
Jasminum grandiflorum.

Familie: *Gentianaceae.*

Menyanthes trifoliata.

Familie: *Apocynaceae.*

Plumiera acutifolia.
Apocynum androsaemifolium.
Nerium Oleander.

Familie: *Asclepiadaceae.*

Chlorocodon Whiteii.
Marsdenia Condurango.

Familie: *Convolvulaceae.*

Convolvulus scoparius, C. floridus.
Exogonium purga.

Familie: *Verbenaceae.*

Lantana Camara, L. odorata.
Lippia citriodora, L. urticoides, L. scaberrima.
Vitex trifolia, V. Agnus-Castus.

Familie: *Labiatae.*

Rosmarinus officinalis.
Prostanthera cineolifera.
Lavandula vera, L. Spica, L. Stoechas, L. dentata, L. pedunculata, L. Burmanni.
Marrubium vulgare.
Lophanthus rugosus, L. anisatus.
Nepeta Cataria, N. Nepetella, N. Glechoma.
Lamium album.
Salvia officinalis, S. triloba, S. cypria, S. Sclarea.
Ramona stachyoides.

Meriandra dianthera.
Monarda punctata, M. citriodora, M. didyma, M. fistulosa.
Hedeoma pulegioides.
Melissa officinalis.
Satureia montana, S. hortensis, S. cuneifolia, S. Thymbra, S. Calamintha, S. Calamintha subspec. *Nepeta* var. *Nepeta, S. macrostema.*
Micromeria Chamissonis, M. japonica.
Thymbra spicata.
Amaracus Dictamnus.
Hyssopus officinalis.
Majorana hortensis.
Origanum vulgare, O. hirtum, O. hirtum α albiflorum, O. smyrnaeum, O. majoranoides, O. Maru, O. floribundum.
Koellia lanceolata, K. incana.
Thymus vulgaris, Th. algeriensis, Th. Mastichina, Th. Serpyllum, Th. capitatus.
Bystropogon origanifolius, B. mollis.
Cunila origanoides.
Lycopus virginicus.
Mentha Pulegium, M. piperita var. *officinalis* forma *rubescens* et forma *pallescens, M. canadensis* var. *piperascens, M. canadensis* var. *glabrata, M. arvensis, M. arvensis* var. *glabrata, M. canadensis, M. javanica, M. aquatica, M. spicata, M. spicata* var. *tenuis, M. spicata* var. *trichoura, M. spicata* var. *crispata, M. longifolia* var. *undulata, M. verticillata* var. *strabala, M. verticillata* var. *ovalifolia, M. silvestris, M. rotundifolia.*
Perilla nankinensis.
Mosla japonica.
Elsholtzia cristata.
Pogostemon Patchouli, P. Heyneanus.
Microtaena cymosa, M. robusta.
Hyptis suaveolens, H. spicata, H. Salzmanni, H. fasciculata.
Peltodon radicans.
Aeolanthus suavis.
Ocimum Basilicum, O. Basilicum var. *purpurascens, O. Basilicum* var. *thyrsiflorum, O. Basilicum* var. *album, O. Basilicum* var. *crispum, O. canum, O. minimum, O. gratissimum, O. viride, O. sanctum, O. pilosum, O. micranthum.*

Familie: *Solanaceae.*

Datura Stramonium.
Fabiana imbricata.
Nicotiana species.

Familie: *Scrophulariaceae.*

Veronica virginica.
Buddleia perfoliata.
Limnophila species.

Familie: *Acanthaceae.*

Strobilanthes lupulinus.

Familie: *Rubiaceae.*

Gardenia species.
Chione glabra.
Morinda citrifolia.
Nelitris species.

Familie: *Caprifoliaceae.*

Sambucus nigra, S. Ebulus.

Familie: *Valerianaceae.*

Nardostachys Jatamansi.
Valeriana officinalis, V. celtica, V. mexicana, V. officinalis var. *angustifolia.*

Familie: *Compositae.*

Ageratum conyzoides.
Eupatorium capillifolium, E. triplinerve, E. serotinum.
Liatris spicata, L. odoratissima.
Grindelia robusta.
Solidago odora, S. canadensis, S. rugosa, S. nemoralis.
Erigeron canadensis.
Blumea balsamifera, B. lacera.

Pluchea foetida.
Sphaeranthus indicus.
Helichrysum Stoechas, H. arenarium, H. saxatile, H. angustifolium.
Inula Helenium, I. viscosa, I. graveolens.
Osmitopsis asteriscoides.
Parthenium argentatum.
Ambrosia artemisiaefolia.
Spilanthes oleracea.
Santolina Chamaecyparissus.
Anthemis nobilis, A. Cotula.
Achillea Millefolium, A. moschata, A. nobilis, A. coronopifolia, A. Ageratum.
Tagetes patula.
Matricaria Chamomilla, M. discoidea, M. Parthenium.
Tanacetum vulgare, T. boreale, T. Balsamita.
Chrysanthemum japonicum, Ch. sinense var. *japonicum, Ch. cinerariaefolium.*
Artemisia Dracunculus, A. maritima var. *Stechmanni, A. Absinthium, A. pontica, A. arborescens, A. vulgaris, A. gallica, A. Barrelieri, A. glacialis, A. Herba-alba, A. Herba-alba* var. *densiflora, A. annua, A. frigida, A. Ludoviciana, A. caudata, A. biennis, A. serrata, A. variabilis, A. cana, A. lavandulaefolia, A. coerulescens.*
Petasites officinalis.
Erechthites hieracifolia.
Arnica montana.
Carlina acaulis.
Arctium Lappa.
Saussurea Lappa.
Taraxacum officinale.

Gesamtregister.

A

B



D

F

G

H

I

J

K

L

M

N

P

Q

R

S

T

U

W